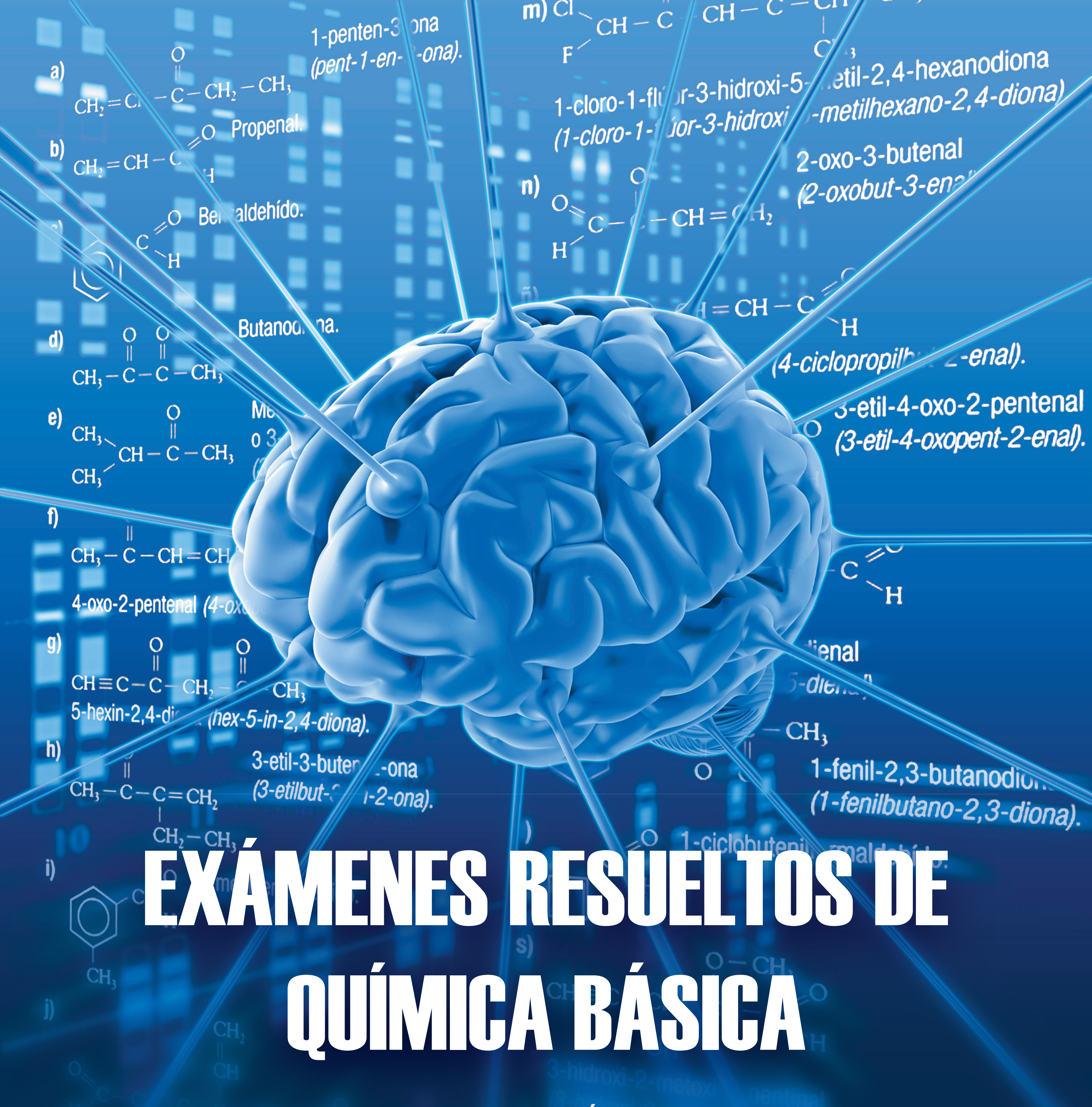


EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA BÁSICA

Ana Mª de Luis Álvarez
Elena Bilbao Ergueta
Maite de Blas Martín
Amaia Menéndez Ruiz

ARGITALPEN ZERBITZUA
SERVICIO EDITORIAL

eman ta zabal zazu
Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

www.argitalpenak.ehu.es
ISBN: 978-84-9860-420-7

EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA BÁSICA

Ana Mª de Luis Álvarez
Elena Bilbao Ergueta
Maite de Blas Martín
Amaia Menéndez Ruiz

EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA BÁSICA

Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente

Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Minas y de Obras Públicas de Barakaldo



ISBN: 978-84-9860-420-7

Bilbao, julio, 2010

www.argitalpenak.ehu.es

ÍNDICE

PRÓLOGO

En la elaboración de "Exámenes resueltos de química básica" se ha pretendido ayudar al alumnado a llevar a la práctica los conocimientos adquiridos de Química, mediante la resolución de problemas.

Esta obra está especialmente diseñada para el alumnado de "Química I" y "Química II" correspondientes a la Ingeniería Técnica de Minas, así como, para el alumnado de "Química" correspondiente a la Ingeniería Técnica de Obras Públicas, todas ellas impartidas hasta el presente curso (2009/2010) en la Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Minas y de Obras Públicas de Barakaldo. Estas asignaturas son básicas y abordan diferentes temas, todos ellos necesarios para su formación como Ingeniero Técnico.

A partir del curso 2010/2011, la Escuela impartirá dos nuevos grados: Grado en Ingeniería de Tecnología de Minas y Energía, y Grado en Ingeniería Civil, con lo que las asignaturas anteriores desaparecen y surge una nueva común a ambos grados llamada "Química". Como consecuencia de ello, el alumnado matriculado en el plan antiguo no va a tener la posibilidad de asistir a clases magistrales de las asignaturas anteriormente mencionadas. Por lo tanto, el objetivo fundamental del libro es poner al alcance del alumnado de las anteriores ingenierías técnicas, un recurso que le permita profundizar en la asimilación de los conceptos abordados en las asignaturas de química, además de contribuir positivamente a preparar los exámenes. Asimismo el libro es una herramienta de gran ayuda para cualquier estudiante que curse asignaturas de Química básica en la Universidad.

El libro consta de tres capítulos, en cada uno de los cuales se recogen los problemas de una de las tres asignaturas citadas anteriormente aparecidos en los exámenes desde el curso 2006/2007 al 2008/2009. Por consiguiente, en cada capítulo se expone la resolución de los problemas que han aparecido en seis exámenes, dos por curso académico analizado. Todos los enunciados se acompañan de su correspondiente resolución detallada; y en algunos casos, cuando se considera necesario, aparecen varias estrategias alternativas de resolución, aumentando las opciones del alumnado, a la hora de abordar el problema.

El primer capítulo está dedicado a la resolución de exámenes de la asignatura Química I del primer curso de la titulación de Ingeniería Técnica de Minas. En él aparecen problemas en los cuales son necesarios cálculos estequiométricos en los que están implicados compuestos gaseosos y disoluciones. En estas últimas, a veces, es necesario el cálculo

relacionado con sus concentraciones y con los valores de sus propiedades coligativas. Otros problemas abordan la puesta en práctica de conceptos estudiados en termoquímica, en concreto cálculos de calores de reacción. También aparecen problemas relacionados con cinética de las reacciones en los que se deben realizar cálculos de la velocidad, constante cinética u órdenes de reacción. En algunos exámenes aparecen problemas dedicados al estudio del equilibrio químico de forma general, mostrando al alumnado la forma de determinar el sentido de la reacción, calculando concentraciones ó presiones de equilibrio y analizando parámetros para variarlo. Por último, aparecen problemas relacionados con conceptos de electroquímica. En ellos se proponen cálculos relativos a dos tipos de celdas electroquímicas: las galvánicas y las electrolíticas. Dentro de las últimas aparece el concepto de electrólisis de sales fundidas ó disueltas.

El segundo capítulo está dedicado a la resolución de exámenes de la asignatura Química II del primer curso de la titulación de Ingeniería Técnica de Minas. El primer tipo de problemas son cuestiones relacionadas con la configuración electrónica de los elementos, la tabla periódica, los enlaces intra e inter moleculares y las características de los diferentes tipos de sólidos. Aparecen también preguntas teóricas sobre química inorgánica, en concreto sobre metales y no metales, propiedades, compuestos característicos, aplicaciones, fabricación e industrias típicas relacionadas con ellos. El resto de los problemas tienen que ver con química orgánica. Algunos de ellos versan sobre isomería, estructura molecular y otros sobre hidrocarburos: características, obtención y reacciones típicas.

El tercer capítulo está dedicado a la resolución de los exámenes de la asignatura Química del primer curso de la titulación de Ingeniería Técnica de Obras Públicas. El tipo de problemas para esta asignatura coinciden básicamente con los de Química I y con la primera parte de los de Química II, es decir, con los que tienen que ver con configuración, tabla periódica, enlace y tipos de sólidos. Además de este tipo de problemas, en este capítulo aparecen problemas relacionados con diagramas de fase.

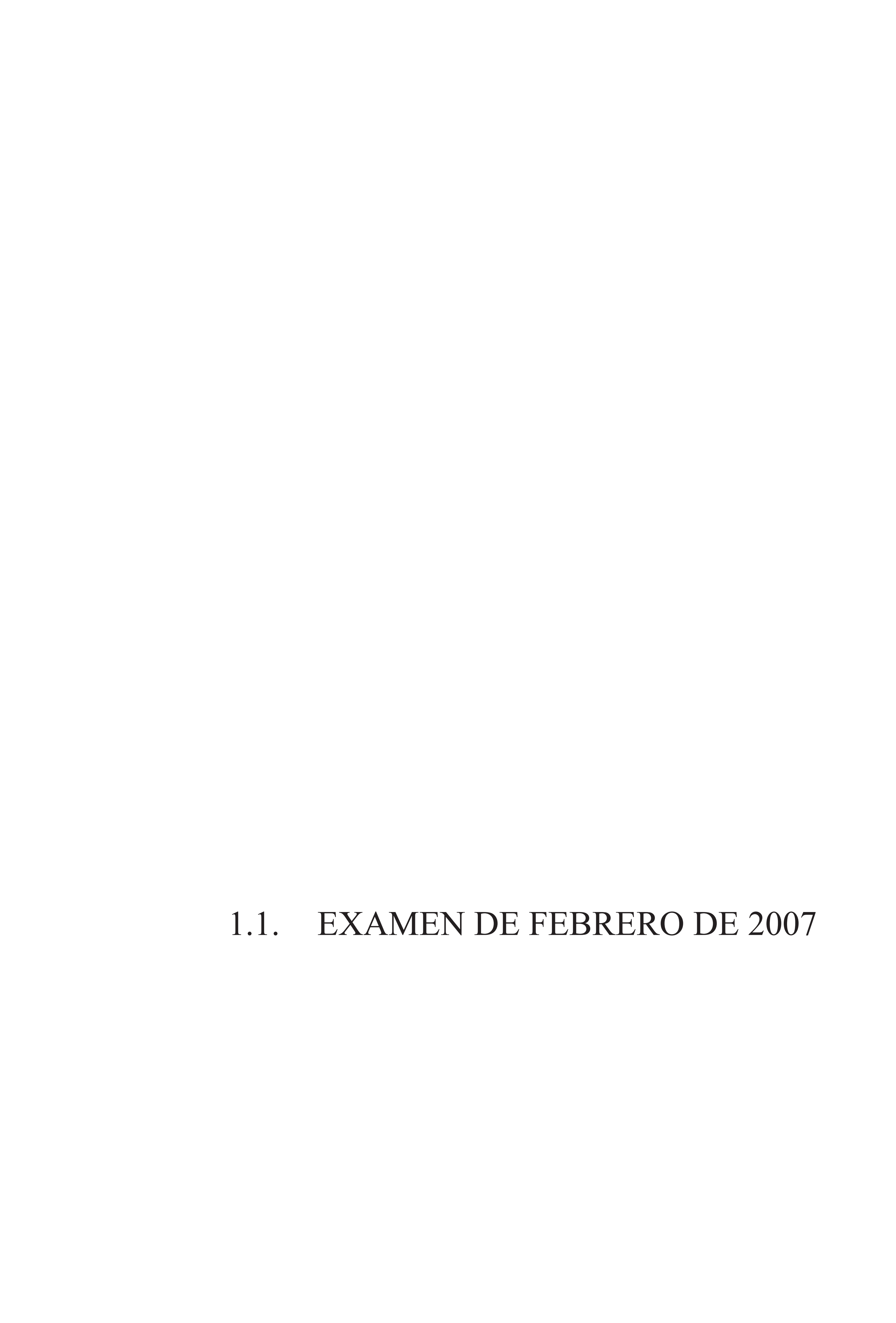
Teniendo en cuenta que los temas tratados son muy variados y se imparten a un nivel básico, el libro puede resultar de utilidad al alumnado de cualquier grado matriculado en asignaturas de carácter químico.

Al final de la obra aparece la bibliografía básica utilizada por las autoras para proponer los diferentes problemas resueltos.

Esperamos que esta obra resulte de utilidad a todo el alumnado que curse alguna asignatura de Química General en la Universidad.

CAPÍTULO 1

EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA I



1.1. EXAMEN DE FEBRERO DE 2007

1.- Dada la siguiente reacción:

$$K_2Cr_2O_7(ac) + HCl(ac) \rightarrow KCl(ac) + CrCl_3(ac) + Cl_2(g) + H_2O(l)$$

a) Ajustar la mencionada reacción mediante el método del ión-electrón.

b) ¿Qué volumen de disolución de HCl del 40% de riqueza en peso y densidad 1,20 g/mL, se requiere para preparar 100 mL de una disolución 2 M?

c) Si se utiliza la disolución preparada en el apartado anterior, ¿podrían reaccionar completamente 5,0 g de $K_2Cr_2O_7$?

d) Si a partir de la reacción anterior se quieren obtener 1,2 L de Cl_2 recogidos sobre agua a 25 ºC y 1 atm, ¿qué cantidad de $K_2Cr_2O_7$ haría falta, suponiendo un rendimiento de la reacción del 80%?

Datos

Mmolar(g/mol): K-39,1; Cr-52,0; O-16,0; H-1,0; Cl-35,5; $P_v(H_2O, 25\ ºC)$= 23,76 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) Primeramente se debe asignar el número de oxidación correspondiente a cada elemento de los diferentes compuestos que intervienen en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+1}{K_2}\overset{+6}{Cr_2}\overset{-2}{O_7}(ac) + \overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(ac) \rightarrow \overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl}(ac) + \overset{+3}{Cr}\overset{-1}{Cl_3}(ac) + \overset{0}{Cl_2}(g) + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l)$$

A continuación, se escriben la semirreacciones de oxidación y de reducción:

$$\text{oxidación}: \quad Cl^- \rightarrow Cl_2$$

$$\text{reducción}: \quad Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación:} \qquad 2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

$$\text{reducción:} \quad 6\,e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

y sumando ambas semirreacciones:

$$(2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e^-)\cdot 3$$

$$6\,e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

$$\overline{Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Cl^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 3\,Cl_2}$$

por lo tanto, la reacción ajustada será:

$$\mathbf{K_2Cr_2O_7\,(ac) + 14\,HCl\,(ac) \rightarrow 2\,KCl\,(ac) + 2\,CrCl_3\,(ac) + 3\,Cl_2\,(g) + 7\,H_2O\,(l)}$$

b) En este apartado, se pretende calcular el volumen que se necesitaría de una disolución concentrada de HCl (40 %) para preparar 100 mL de otra más diluida (2M).

$$100\text{ mL dis. diluida HCl}\cdot\frac{1\text{ L dis. diluida HCl}}{1000\text{ mL dis. diluida HCl}}\cdot\frac{2\text{ mol HCl}}{1\text{L dis. diluida HCl}}\cdot$$

$$\cdot\frac{36{,}5\text{ g HCl}}{1\text{ mol HCl}}\cdot\frac{100\text{ g dis. conconcentrada HCl}}{40\text{ g HCl}}\cdot\frac{1\text{ mL dis. conconcentrada HCl}}{1{,}20\text{ g dis. concentrada HCl}}=$$

$$\mathbf{15{,}2\text{ mL dis. HCl (40\%) necesarios}}$$

c) En este caso se plantea el cálculo de la masa de $K_2Cr_2O_7$ que se necesitaría (resultado a obtener), para que reaccionaran completamente los 100 mL de la disolución de HCl a la que se hacía referencia en el apartado anterior (dato de partida).

$$100\text{ mL dis. HCl}\cdot\frac{1\text{ L dis. HCl}}{1000\text{ mL dis.HCl}}\cdot\frac{2\text{ mol HCl}}{1\text{L dis. HCl}}\cdot\frac{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7}{14\text{ mol HCl}}\cdot\frac{294{,}2\text{ g }K_2Cr_2O_7}{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7}$$

$$= \mathbf{4{,}2\text{ g de }K_2Cr_2O_7}$$

Obviamente, no podrían reaccionar completamente 5,0 g de $K_2Cr_2O_7$ porque no hay HCl suficiente para ello. Es decir, el HCl sería, en ese caso, el reactivo limitante. Al final del proceso, el HCl se agotaría y quedarían 0,8 g de $K_2Cr_2O_7$ sin reaccionar.

d) Primeramente se deben calcular los moles de Cl_2 que se obtienen, sabiendo que se recogen 1,2 L sobre agua a 25 ºC y 1 atmósfera de presión. Para ello se debe aplicar la ecuación de los gases ideales.

$$P_{Cl_2} V = n_{Cl_2} RT \qquad \text{Sabiendo que}: P_{Cl_2} = P_T - P_{v,H_2O}$$

$$(P_T - P_{v,H_2O})\, V = n_{Cl_2} RT$$

$$\left[(760 - 23,76)\,\text{mm Hg} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}}\right] \cdot 1,2\,\text{L} = n_{Cl_2} \cdot 0,082\,\frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} \cdot (273 + 25)\,\text{K}$$

$$n_{Cl_2} = 0,048\,\text{mol}\,Cl_2$$

Ahora se determina la masa de dicromato potásico necesaria para obtener los moles de Cl_2 anteriormente calculados.

$$0,048\,\text{mol}\,Cl_2 \cdot \frac{1\,\text{mol}\,K_2Cr_2O_7}{3\,\text{mol}\,Cl_2} \cdot \frac{294,2\,\text{g}\,K_2Cr_2O_7}{1\,\text{mol}\,K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{100}{80} = \mathbf{5,9\,g\,K_2Cr_2O_7}$$

2.- La constante Kc para la reacción:

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow PCl_5(g)$$

es 24 a 600 °C. Predecir la dirección en que se desplazará el sistema hasta alcanzar el equilibrio en las siguientes situaciones que se han llevado a cabo a 600 °C en un recipiente de 5 L:

a) Cantidades iniciales: 1,0 mol de PCl_3, 0,5 moles de Cl_2 y 1,0 mol de PCl_5.

b) Una vez alcanzado el equilibrio se disminuye el volumen a la mitad.

c) Calcular las concentraciones en el equilibrio en el apartado a)

Resolución

a) Primeramente se escribe la reacción, tal como aparece en el enunciado del problema:

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow PCl_5(g)$$

y se comprueba si está o no ajustada; en caso negativo, habrá que proceder a ajustarla antes de realizar cálculos cuantitativos.

A continuación, se calcula el valor del cociente de reacción (Qc), en el instante inicial, para que su comparación con la constante de equilibrio permita evaluar en qué sentido evolucionará netamente el sistema hasta alcanzar el estado de equilibrio.

$$Qc = \left(\frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} \right)_0 = \frac{\left(\frac{1,0}{5}\right)}{\left(\frac{1,0}{5}\right)\left(\frac{0,5}{5}\right)} = \frac{0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 10 < Kc$$

por tanto, la evolución neta del sistema hacia el estado de equilibrio será **de izquierda a derecha** aumentando el valor de Qc hasta que se iguale al de Kc.

b) Al disminuir el volumen del recipiente, sin modificar el resto de las variables, se producirá un aumento en la presión total del sistema. Evaluando su influencia sobre el cociente de la reacción:

$$Qc = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{\frac{n_{PCl_5}}{v}}{\frac{n_{PCl_3}}{v} \cdot \frac{n_{Cl_2}}{v}} = \frac{n_{PCl_5}}{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}} \cdot v$$

Como se puede deducir de la expresión anterior, la disminución del volumen implica una disminución en el valor de Qc. Por lo tanto, para restablecer el valor de Kc, como debe ocurrir cuando se recupera el equilibrio, el cociente de reacción Qc tiene que aumentar. Para ello el sistema deberá evolucionar netamente **de izquierda a derecha** produciendo mayor cantidad de PCl_5 y reduciendo las cantidades de PCl_3 y

Cl_2; es decir, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un menor nº de moles gaseosos.

c) Reacción:	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$ ↔	$PCl_5(g)$	
cantidades iniciales:	1,0	0,5	1,0	(mol)
concentraciones iniciales:	0,2	0,1	0,2	(M)
cambios:	- x	- x	+ x	(M)
concentraciones en el equilibrio:	0,2-x	0,1-x	0,2+x	(M)

Sustituyendo dichos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

$$Kc = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = \frac{0,2 + x}{(0,2 - x)\cdot(0,1 - x)} = 24$$

Resolviendo la ecuación cuadrática obtenemos los siguientes valores: x_1= 0,038 M y x_2= 0,304 M (solución no posible, ya que el valor de x debe ser inferior a 0,1).

Por tanto, las concentraciones de las diferentes sustancias en el equilibrio son.

$[PCl_3]$= (0,2-0,038) M= 0,162 M

$[Cl_2]$= (0,1-0,038) M= 0,062 M

$[PCl_5]$= (0,2+0,038) M= 0,238 M

3.- En el estudio de la descomposición del HI se obtuvieron los siguientes resultados que aparecen en la tabla. Determinar:

a) Orden de reacción.

b) Constante de velocidad a 427 ºC y a 508 ºC

c) Tiempo necesario, en minutos, para que se descomponga el 70% cuando la concentración inicial es 0,050 M a 427 ºC.

T (ºC)	$[HI]_{inicial}$ (M)	$t_{1/2}$ (min)
427	0,100	58,82
427	0,080	73,53
508	0,100	4,20
508	0,080	5,25

Resolución

a) Para determinar el orden de reacción se hace inicialmente una hipótesis y se debe comprobar si es verdadera o no. Si no lo es, habrá que plantear una nueva.

Por ejemplo, supongamos que la reacción es de orden 2, por lo tanto, la ecuación de velocidad será:

$$v = \frac{d[HI]}{dt} = -k[HI]^2$$

Separando variables obtenemos la expresión:

$$\frac{d[HI]}{[HI]^2} = -k\,dt$$

La integración de esta expresión entre los límites $[HI]_0$ para el tiempo t = 0 y [HI] para el tiempo *t*, se expresa como:

$$\int_{[HI]_o}^{[HI]} \frac{d[HI]}{[HI]^2} = -\int_0^t k\,dt$$

El resultado de la integración es la ecuación integrada de velocidad:

$$\frac{1}{[HI]} - \frac{1}{[HI]_0} = kt$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) es el necesario para consumir la mitad de un reactivo; es decir, para $t=t_{1/2}$, $[HI]=1/2[HI]_o$ y la ecuación anterior adoptará la siguiente forma:

$$\frac{1}{[HI]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

Si en dicha ecuación se sustituyen los datos de la tabla, se puede determinar el valor de la constante de velocidad a cada una de las temperaturas:

	$[HI]_o$ (M)	$t_{1/2}$ (min)	k (L/mol·min)
427 ˚C	0,100	58,82	0,17
	0,080	73,53	0,17
508 ˚C	0,100	4,20	2,38
	0,080	5,25	2,38

Los valores coincidentes de la constante de velocidad obtenidos a cada temperatura, independientes de la concentración inicial de reactivo, ponen de manifiesto que la hipótesis realizada es correcta; es decir, que el **orden de reacción es 2**.

b) Los valores de la constante de velocidad a cada una de la temperaturas ya se han calculado en el apartado anterior:

k (427 ˚C) = 0,17 L/mol·min

k (508 ˚C) = 2,38 L/mol·min

c) La concentración inicial de reactivo es, en este caso, $[HI]_0$ = 0,05 M. Si al cabo de un tiempo "t" se ha descompuesto el 70%, la concentración de HI en ese instante será:

[HI]= 0,05 M– (0,05·70/100) M= 0,015 M

Si ahora se sustituyen los datos correspondientes en la ecuación integrada de velocidad:

$$\frac{1}{0{,}015\,\text{M}} - \frac{1}{0{,}05\,\text{M}} = 0{,}17\left(\text{L/mol·min}\right)\text{·t}$$

Por lo tanto, el valor del tiempo necesario para que se descomponga el 70% de reactivo será:

t= 274 min

4.- Se construye una pila galvánica con las siguientes dos semipilas: un electrodo de Al(s) sumergido en una disolución que contiene $Al(NO_3)_3$ 0,06 M y una barra de Mn(s) introducida en una solución de $Mn(NO_3)_2$ 0,8 M.

a) Dibujar el esquema de la pila indicando todos sus elementos. Escribir las semireacciones y la reacción global redox que tienen lugar.

b) Calcular el potencial de la pila, así como la variación de energía libre de Gibbs del proceso que tiene lugar en ella.

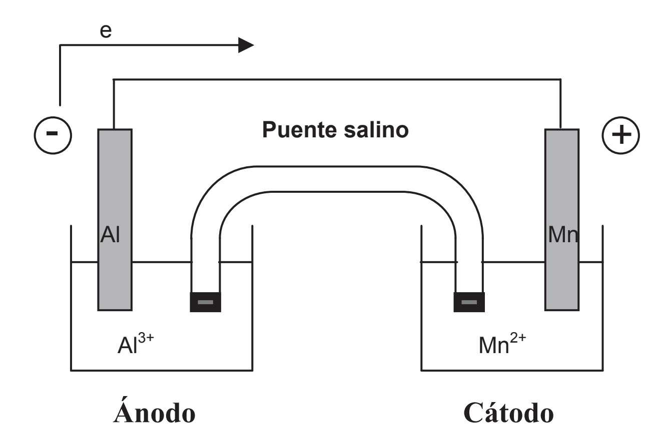
c) ¿Qué ocurriría si la semipila de aluminio se conectara con otra igual pero más concentrada? ¿Cuál sería el potencial de esta nueva pila si la concentración de iones en la misma fuera 6 M?

Datos

$E^{\circ}(Al^{3+}/Al)$= -1,66 V ; $E^{\circ}(Mn^{2+}/Mn)$= -1,18 V; F= 96500 C/mol e^-

Resolución

a)



A la vista de los potenciales de reducción de ambos electrodos y teniendo en cuenta la información aportada (la mayor o menor tendencia que tiene una especie a reducirse al colocarla frente a otra); en esta pila se va a reducir el manganeso, pues presenta el mayor potencial de reducción, y se va a oxidar el aluminio. Por lo tanto, las semirreacciones que tendrán lugar en cada electrodo serán las siguientes:

Ánodo (oxidación): $2\cdot(Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^-)$

Cátodo (reducción): $3\cdot(Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn(s))$

Proceso global: $2\ Al(s) + 3\ Mn^{2+} \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ Mn(s)$

b) Para la determinación del potencial de la pila, y puesto que las concentraciones de los iones presentes no corresponden a la condiciones estándar, se aplica la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0,059}{n}\log\frac{\left[Al^{3+}\right]^2}{\left[Mn^{2+}\right]^3}$$

Primeramente se calcula el potencial de la pila en condiciones estándar:

$$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = -1,18\ V + 1,66\ V = 0,48\ V$$

Como el nitrato de aluminio en disolución estará totalmente disociado se cumplirá que $[Al^{3+}]= [Al(NO_3)_3]= 0,06$ M; de igual forma, $[Mn^{2+}]= [Mn(NO)_2]= 0,8$ M. Sustituyendo todos los datos en la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = 0,48 - \frac{0,059}{6}\log\frac{[0,06]^2}{[0,8]^3}$$

Epila= 0,50 V

Para la determinación de la variación de energía libre de Gibbs se utiliza la expresión matemática que relaciona este parámetro con el potencial de la pila:

$\Delta G = -nFE = -6\ mol\ e^-\cdot 96500\ C/mol\ e^-\cdot 0,50\ V$ **$\Delta G = -289,5\ kJ$**

c) En este caso se habrá construido lo que se denomina una **pila de concentración**; en dichas pilas, funciona como cátodo el electrodo donde la concentración de iones es mayor, por tanto:

Ánodo (oxidación): $Al(s) \rightarrow Al^{3+}$ (0,06 M) + 3 e^-

Cátodo (reducción): Al^{3+} (6 M) + 3 e^- $\rightarrow Al(s)$

Proceso global: Al^{3+} (6 M) $\rightarrow Al^{3+}$ (0,06 M)

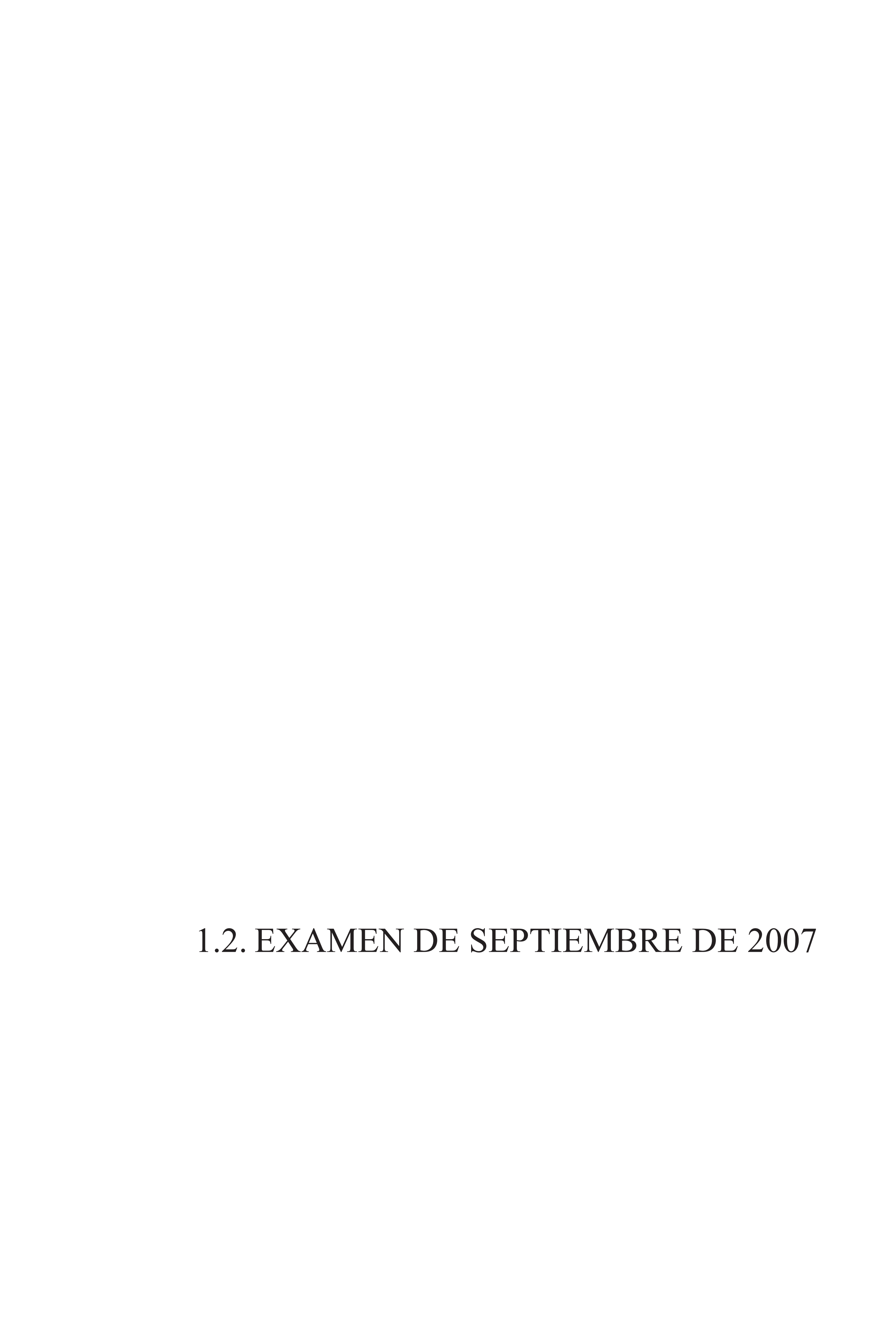
El potencial de la nueva pila se calcula a partir de la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0,059}{n} \log \frac{\left[Al^{3+}\right]_{ánodo}}{\left[Al^{3+}\right]_{cátodo}}$$

donde: $E^o_{pila} = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = -1,66\ V + 1,66\ V = 0\ V$

entonces: $$E_{pila} = 0 - \frac{0,059}{3} \log \frac{0,06}{6}$$

$$\mathbf{E_{pila} = 0,04\ V}$$



1.2. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2007

1.- Una muestra de 2,6 g de un mineral rico en sulfuro de plata, se trata en exceso con 3 mL de una disolución de ácido nítrico concentrado (60% pureza y 1,37 g/mL densidad), obteniéndose nitrato de plata, monóxido de nitrógeno, 0,27 g de azufre elemental y agua, siendo el rendimiento de la reacción del 97%.

a) Ajustar la reacción por el método del ión-electrón.

b) Calcular la pureza del mineral en sulfuro de plata.

c) Calcular el volumen de disolución de ácido nítrico empleado en exceso.

d) El monóxido de nitrógeno obtenido se recoge sobre agua a 25 °C en un recipiente de 500 mL que contiene 0,03 moles de un gas inerte. Calcular la presión final en el interior del recipiente.

Datos:

Mmolar(g/mol): S-32,0; Ag-107,9; O-16,0; H-1,0; Cl-35,5; N-14,0; $P_v(H_2O$, 25 ºC)= 23,76 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) Primeramente se debe escribir la ecuación química que describe el texto. Después se asigna el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+1}{Ag_2}\overset{-2}{S} + \overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} \rightarrow \overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} + \overset{+2}{N}\overset{-2}{O} + \overset{0}{S} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

El compuesto que se oxida, es decir, que aumenta su número de oxidación, es el agente reductor; en este caso, dicho agente es el sulfuro de plata. Por lo tanto, el agente oxidante es el compuesto que se reduce, es decir, el ácido nítrico.

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación}: \quad S^{2-} \rightarrow S$$

$$\text{reducción}: \quad NO_3^- \rightarrow NO$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación}: \quad S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$$

$$\text{reducción}: \quad 3\,e^- + NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow NO + 2\,H_2O$$

y sumando ambas semirreacciones:

$$(S^{2-} \rightarrow S + 2e^-)\cdot 3$$

$$(3\,e^- + NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow NO + 2\,H_2O)\cdot 2$$

$$3\,S^{2-} + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{3\,Ag_2S(s) + 8\,HNO_3(ac) \rightarrow 6\,AgNO_3(ac) + 2\,NO(g) + 3\,S(s) + 4\,H_2O(l)}$$

b) Para calcular la pureza de un mineral en un determinado compuesto, se debe conocer la cantidad de dicho compuesto presente en una cantidad conocida del mineral. En este caso se debe conocer que cantidad en gramos de sulfuro de plata (X) contienen los 2,6 g de mineral de sulfuro de plata. Así:

$$\text{Pureza del mineral de } Ag_2S(\%) = \frac{X\text{ g } Ag_2S}{2,60\text{ g mineral de } Ag_2S}\cdot 100$$

Para lograr este objetivo, hay que tener en cuenta que el sulfuro de plata que contiene el mineral va a reaccionar con el ácido nítrico, generando 0,27 g de azufre. Entonces, tomando como dato de partida estos gramos de azufre, se pueden calcular los gramos de sulfuro de plata que se requieren para su obtención, es decir, los gramos de sulfuro de plata que contienen los 2,6 g de mineral. Para ello se debe trabajar con el reactivo limitante que, en este caso, es el sulfuro de plata.

$$0,27\text{ g S}\cdot\frac{1\text{ mol S}}{32\text{ g S}}\cdot\frac{3\text{ mol } Ag_2S}{3\text{ mol S}}\cdot\frac{247,8\text{ g } Ag_2S}{1\text{ mol } Ag_2S}\cdot\frac{100}{97} = 2,2\text{ g } Ag_2S \text{ en el mineral}$$

Por lo tanto:

$$\textbf{Pureza del mineral de Ag}_2\textbf{S}(\%) = \frac{2,2 \text{ g Ag}_2\text{S}}{2,6 \text{ g mineral de Ag}_2\text{S}} \cdot 100 = \textbf{83\%}$$

c) Primero se debe calcular el volumen de disolución de ácido nítrico que debe reaccionar para obtener 0,27 g de azufre. Para ello:

$$0,27 \text{ g S} \cdot \frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol S}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g dis. HNO}_3}{60 \text{ g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mL dis. HNO}_3}{1,37 \text{ g dis. HNO}_3} \cdot \frac{100}{97} = 1,78 \text{ mL dis. HNO}_3(60\%) \text{ necesarios}$$

entonces:

$$3 \text{ mL añadidos} - 1,78 \text{ mL consumidos} = \textbf{1,22 mL en exceso}$$

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN:

Se puede calcular el volumen de disolución de ácido nítrico necesario par consumir los 2,2 g de sulfuro de plata.

$$2,2 \text{ g Ag}_2\text{S} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{S}}{247,8 \text{ g Ag}_2\text{S}} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Ag}_2\text{S}} \cdot \frac{63 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{100 \text{ g dis. HNO}_3}{60 \text{ g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mL dis. HNO}_3}{1,37 \text{ g dis. HNO}_3} = \textbf{1,78 mL disl. HNO}_3\textbf{ (60\%) consumidos}$$

d) Al recoger el NO sobre agua, existiendo un gas inerte, debemos tener en cuenta que el resultado final de dicha recogida será una mezcla de tres gases: NO, H_2O y gas inerte y los tres ejercerán presión en el sistema. La suma de las tres presiones parciales de los tres gases nos dará la presión total.

$$P_T = P_{NO} + P_{\text{gas inerte}} + P_{v,H_2O}$$

donde:

$$P_{v,H_2O} = \frac{23,76}{760}\,\text{atm} = 0,03\,\text{atm}$$

$$P_{gas\ inerte} = \frac{n_{gas}RT}{V} = \frac{0,03\,\text{mol} \cdot 0,082\ (\text{atm·L/mol·K}) \cdot 298\text{K}}{0,5\,\text{L}} = 1,47\,\text{atm}$$

Para el cálculo de la presión parcial del NO se necesita conocer los moles de dicho gas producidos:

$$0,27\,\text{g S} \cdot \frac{1\,\text{mol S}}{32\,\text{g S}} \cdot \frac{2\,\text{mol NO}}{3\,\text{mol S}} = 5,6\,10^{-3}\ \text{mol de NO}$$

entonces:

$$P_{NO} = \frac{n_{NO}RT}{V} = \frac{5,6\,10^{-3}\ \text{mol} \cdot 0,082\ \text{atm·L/mol·K} \cdot 298\text{K}}{0,5\,\text{L}} = 0,27\,\text{atm}$$

por lo tanto:

$$\mathbf{P_T} = P_{NO} + P_{gas\ inerte} + P_{v,H_2O} = 0,27 + 1,47 + 0,03 = \mathbf{1,77\ atm}$$

2.- Se quema naftaleno ($C_{10}H_8$) en el compartimento de un bomba calorimétrica rodeado de 2 L de agua elevándose la temperatura del sistema en 8 °C y generándose una cantidad de calor de 74,2 kJ. Calcular:

a) La capacidad calorífica de la bomba calorimétrica.

b) La cantidad de agua a 60 °C que se podría convertir en vapor de agua a 110 °C si para ello se empleara el calor generado en la combustión del naftaleno.

Datos

ce(H_2O,l)= 4,184 J/g˚C; ce(H_2O,g)= 2,092 J/g˚C; Qvaporización(H_2O)= 2240 J/g

Resolución

a) Como la bomba calorimétrica constituye un sistema aislado se cumple que:

$$|Q\ \text{generado}| = |Q\ \text{absorbido}|$$

$|Q\ \text{gen. (combustión)}| = |Q\ \text{abs. (bomba)}| + |Q\ \text{abs. (agua)}|$

$|Q\ \text{gen. (combustión)}| = |C\ \text{(bomba)}\cdot\Delta T + m(\text{agua})\cdot ce(\text{agua})\cdot\Delta T|$

$74{,}2\cdot10^3$ J= C (bomba)·8 ˚C + 2000 g·4,184 J/g˚C·8 ˚C

Por lo tanto la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica será:

C (bomba)= 907 J/˚C

b) Para determinar el calor total, Q_T, generado en el proceso descrito se debe dividir en los siguientes subprocesos:

$$m(H_2O,l)(60^\circ C) \xrightarrow{Q_1} m(H_2O,l)(100^\circ C) \xrightarrow{Q_2} m(H_2O,g)(100^\circ C) \xrightarrow{Q_3} m(H_2O,g)(110^\circ C)$$

Aplicando la ley de Hess: $Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$Q_1 = m(H_2O)\cdot ce(H_2O,l)\cdot\Delta T = m(H_2O)\cdot 4{,}184$ J/g˚C·40 ˚C = $167{,}4\cdot m(H_2O)$ J

$Q_2 = Q\text{vaporización}(H_2O)\cdot m(H_2O) = 2240\cdot m(H_2O)$ J

$Q_3 = m(H_2O)\cdot ce(H_2O,g)\cdot\Delta T = m(H_2O)\cdot 2{,}092$ J/g˚C·10 ˚C = $20{,}9\cdot m(H_2O)$ J

por tanto, $Q_T = m(H_2O)\cdot(167{,}4+2240+20{,}9) = 74{,}2\cdot10^3$ J

y despejando en la expresión anterior:

$m(H_2O)$= 30,6 g

3.- A T=25 ºC se construye una pila galvánica con las siguientes semipilas:

1. Un electrodo de platino sumergido en una disolución que contiene iones perclorato (ClO_4^-) e iones clorato (ClO_3^-) en medio ácido. Las concentraciones de perclorato, clorato y de protones son, respectivamente, $2·10^{-2}$ M, 10^{-3} M y 1 M.

2. Un electrodo de estaño metálico sumergido en una disolución de cloruro de estaño (II) 1 M (suponer que está completamente disociado).

a) Escribir los procesos que pueden tener lugar en cada electrodo, así como, el proceso global que tiene lugar en la pila.

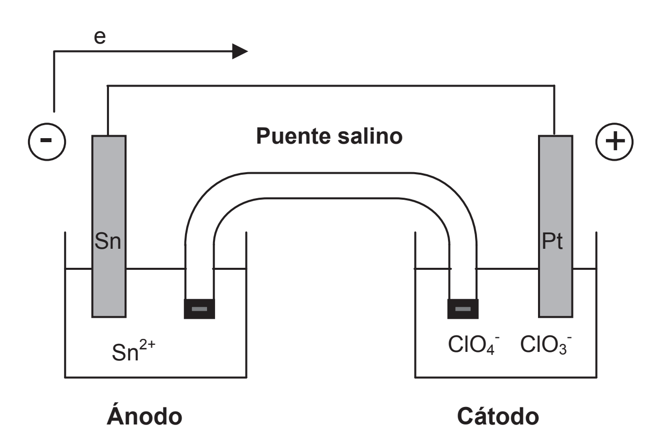
b) Determinar su potencial y la constante de equilibrio de la reacción que tiene lugar en la misma.

Datos

$E^o(ClO_4^-/ClO_3^-)$= 1,19 V; $E^o(Sn^{2+}/Sn)$= - 0,14 V; F= 96500 C/mol e^-

Resolución

a)



A la vista de los potenciales de reducción de ambos electrodos y teniendo en cuenta la información que nos aportan (la mayor o menor tendencia que tiene una especie a reducirse al colocarla frente a otra); en esta pila se van a reducir los iones ClO_4^-, pues presentan el mayor potencial de reducción, y se va a oxidar el estaño. Por lo tanto, las semirreacciones que tendrán lugar en cada electrodo serán las siguientes:

Ánodo (**oxidación**): $\mathbf{Sn(s) \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-}$

Cátodo (**reducción**): $\mathbf{ClO_4^- + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O}$

Proceso global: $\mathbf{ClO_4^- + 2\,H^+ + Sn(s) \rightarrow ClO_3^- + H_2O + Sn^{2+}}$

b) Primeramente se calcula el potencial de la pila en condiciones estándar:

$E^o_{pila} = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = 1,19\ V + 0,14\ V = 1,33\ V$

y sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0,059}{n}\log\frac{\left[ClO_3^-\right]\left[Sn^{2+}\right]}{\left[ClO_4^-\right]\left[H^+\right]^2}$$

$$\mathbf{E_{pila}} = 1,33\ V - \frac{0,059}{2}\log\frac{\left[10^{-3}\right][1]}{\left[2\cdot 10^{-2}\right][1]^2} = \mathbf{1,37\ V}$$

En el equilibrio se cumple

$$E^o_{pila} = \frac{0,059}{n}\log K$$

$$1,33\ V = \frac{0,059}{2}\log K \qquad \mathbf{K = 1,22\cdot 10^{45}}$$

4. Para la siguiente reacción Kc= 2,0 a 1000 °C:

$$2\ COCl_2(g) \leftrightarrow CO_2(g) + CCl_4(g) + Q$$

Si en un recipiente cerrado de 5 L a 1000 °C se introducen 0,145 moles de $COCl_2$, 0,262 moles de CO_2 y 0,074 moles de CCl_4:

a) Calcular la composición de la mezcla gaseosa obtenida en el equilibrio.

b) Calcular el valor de Kp para dicho proceso a 1000 °C.

c) Explicar los cambios que experimentará el sistema si se eleva la temperatura de la mezcla en equilibrio hasta 1500 °C.

Resolución

a) Primeramente se escribe la reacción ajustada, tal como aparece en el enunciado del problema:

$$2\ COCl_2(g) \leftrightarrow CO_2(g) + CCl_4(g) + Q$$

A continuación se calcula el valor del cociente de reacción (Qc) en el instante inicial, para que su comparación con la constante de equilibrio permita evaluar en que sentido evolucionará netamente el sistema hasta alcanzar el estado de equilibrio.

$$Qc = \left(\frac{[CO_2][CCl_4]}{[COCl_2]^2}\right)_o = \frac{\frac{0,262}{5}\cdot\frac{0,074}{5}}{\left(\frac{0,145}{5}\right)^2} = 0,92 < Kc$$

Por tanto, la evolución neta del sistema hacia el equilibrio será de izquierda a derecha aumentando el valor de Qc hasta igualarse al de Kc.

Reacción:	$2\ COCl_2\ (g)$	$\leftrightarrow$ $CO_2\ (g)$ +	$CCl_4\ (g) + Q$	
cantidades iniciales:	0,145	0,262	0,074	(mol)
cambios:	-2x	+x	+x	(mol)
cantidades en el equilibrio:	0,145-2x	0,262+x	0,074+x	(mol)

$$Kc = \frac{[CO_2][CCl_4]}{[COCl_2]^2} = \frac{\frac{0,262+x}{5}\cdot\frac{0,074+x}{5}}{\left(\frac{0,145-2x}{5}\right)^2} = 2$$

Resolviendo la ecuación cuadrática se obtienen los siguientes valores: x_1= 0,017 mol y x_2= 0,197 mol (solución no posible ya que el valor de x debe ser inferior a 0,0725).

Por tanto las concentraciones de las diferentes sustancias en el equilibrio serán.

$$\mathbf{[COCl_2]} = \frac{0,145-2x}{5} = \mathbf{0,022\ M}$$

$$[CO_2] = \frac{0,262 + x}{5} = \mathbf{0,056\ M}$$

$$[CCl_4] = \frac{0,074 + x}{5} = \mathbf{0,018\ M}$$

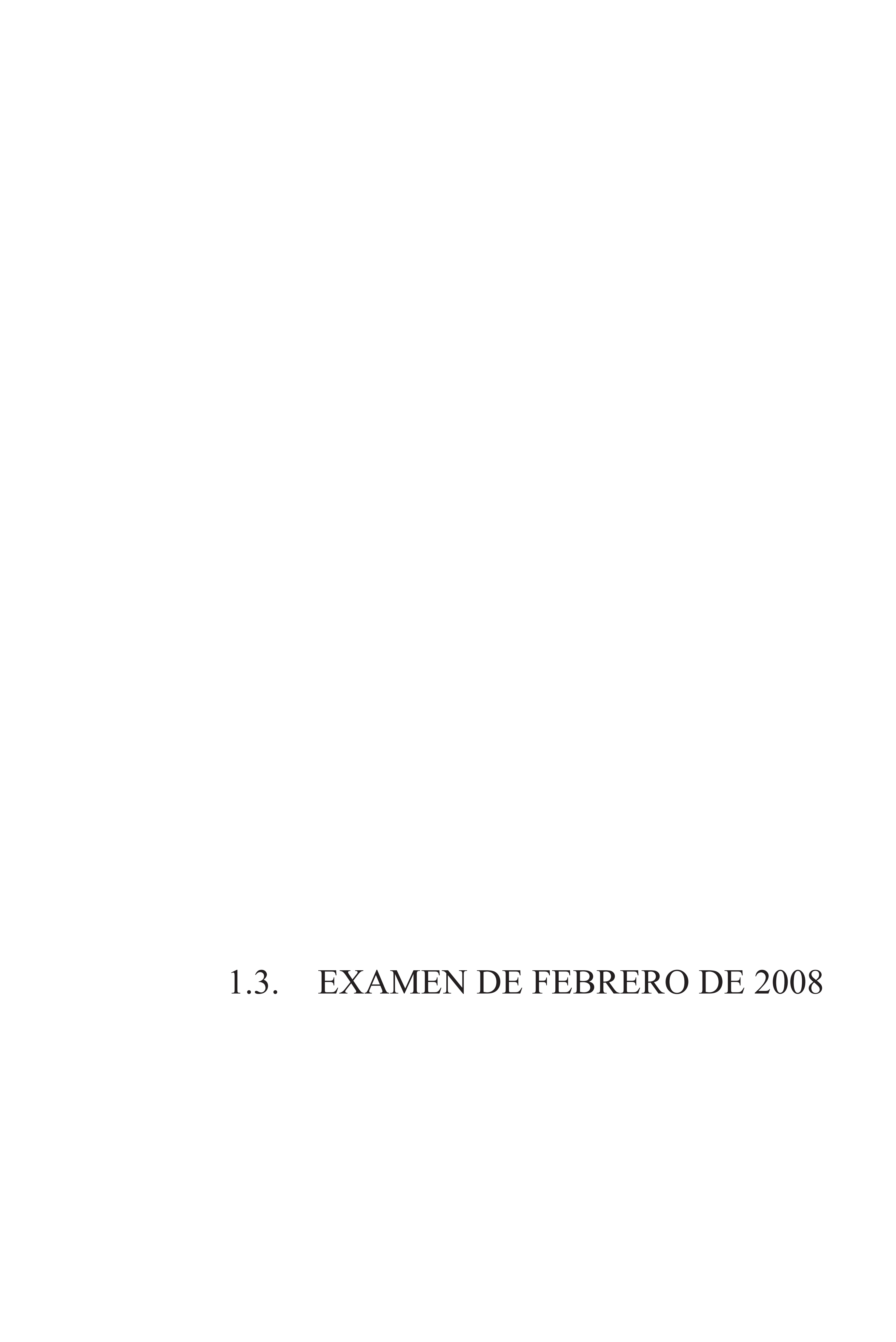
b) La constante Kp está relacionada con la Kc mediante la siguiente expresión matemática:

$$Kp = Kc(RT)^{\Delta n} \qquad \mathbf{Kp} = 2 \cdot (RT)^{2-2} = \mathbf{2}$$

Es decir, en este caso, como el incremento en el número de moles gaseosos es 0, los valores de Kp y Kc coinciden.

c) Los cambios que experimentará el sistema al elevar la temperatura hasta 1500 ˚C serían:

1) Modificación de la constante de equilibrio.
2) Según el principio de Le Châtelier, la elevación de la temperatura favorece el desplazamiento neto del sistema en el sentido en el que se absorba calor (reacción endotérmica); en este caso evolucionando de derecha a izquierda.



1.3. EXAMEN DE FEBRERO DE 2008

1.- Una muestra de 5,0 g de un mineral con una riqueza en sulfuro de hierro (II) del 75%, se trata con 6,0 mL de una disolución de ácido nítrico concentrado (60% pureza y 1,37 g/mL densidad). Como resultado, se obtienen los siguientes productos: óxido de nitrógeno (II), sulfato de hierro (II) y agua, siendo el rendimiento de la reacción del 93%.

a) Ajustar la reacción que se produce mediante el método del ión-electrón.

b) Razonar qué reactivo es el limitante.

c) Calcular el volumen de monóxido de nitrógeno que se recogerá sobre agua a 25 ºC y 1 atm de presión.

d) Disolviendo la cantidad de sulfato ferroso obtenida según lo expuesto anteriormente, ¿se conseguiría disminuir la temperatura de congelación de 150 mL de agua, al menos 1 ºC? Suponer que el sulfuro ferroso se disocia completamente al disolverse en agua.

Datos

Mmolar(g/mol): S-32,0; Fe-55,8; O-16,0; H-1,0; N-14,0; $P_v(H_2O$, 25 ºC)= 23,76 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K; K_f= 1,858 ºC·kg/mol

Resolución

a) Primeramente se debe escribir la ecuación química que describe el texto. Después se asigna el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+2\,-2}{FeS}(s) + \overset{+1+5\,-2}{HNO_3}(ac) \rightarrow \overset{+2\,-2}{NO}(g) + \overset{+2\,+6-2}{FeSO_4}(ac) + \overset{+1\;-2}{H_2O}(l)$$

El compuesto que se oxida, es decir, que aumenta su número de oxidación, es el agente reductor (al oxidarse favorece la reducción). En este caso dicho agente es el sulfuro ferroso. Por lo tanto, el agente oxidante es el compuesto que se reduce, es decir, el ácido nítrico.

Ahora se pueden escribir las semirreacciones de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación :} \quad S^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8\,H^+ + 8e^-$$

$$\text{reducción :} \quad 3e^- + NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow NO + 2\,H_2O$$

Y proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$(S^{2-} + 4\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8\,H^+ + 8e^-)\cdot 3$$

$$(3e^- + NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow NO + 2\,H_2O)\cdot 8$$

$$3\,S^{2-} + 12\,H_2O + 8\,NO_3^- + 32\,H^+ \rightarrow 3\,SO_4^{2-} + 24\,H^+ + 8\,NO + 16\,H_2O$$

Simplificando:

$$3\,S^{2-} + 8\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,SO_4^{2-} + 8\,NO + 4\,H_2O$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{3\,FeS(s) + 8\,HNO_3(ac) \rightarrow 8\,NO(g) + 3\,FeSO_4(ac) + 4\,H_2O(l)}$$

b) El reactivo limitante de una reacción es aquel que se agota primero, por lo tanto, va a limitar la cantidad de producto a obtener. Su cálculo se puede realizar de muchas maneras. Una de ellas es obteniendo la cantidad de uno de los reactivos que reaccionaría completamente con el otro. Comparando este último valor con el que se tiene, se deduce el reactivo limitante. En este caso se puede calcular el volumen de disolución de ácido nítrico al 60% y 1,37 g/mL de densidad que reaccionarían con 5,0 g de mineral de sulfuro ferroso.

$$5,0\text{ g mineral de FeS}\cdot\frac{75\text{ g FeS}}{100\text{ g mineral de FeS}}\cdot\frac{1\text{ mol FeS}}{87,8\text{ g FeS}}\cdot\frac{8\text{ mol HNO}_3}{3\text{ mol FeS}}\cdot$$

$$\cdot\frac{63\text{ g HNO}_3}{1\text{ mol HNO}_3}\cdot\frac{100\text{ g dis. HNO}_3}{60\text{ g HNO}_3}\cdot\frac{1\text{ mL dis. HNO}_3}{1,37\text{ g dis. HNO}_3}=8,8\text{ mL disolución HNO}_3$$

Para que reaccionen los 5,0 g de mineral se necesitarían 8,8 mL de disolución ácida. Como únicamente tenemos 6,0 mL, **el reactivo limitante es el ácido nítrico**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

El cálculo del reactivo limitante se puede plantear de muy diferentes maneras. En este caso se puede plantear el cálculo de los gramos de mineral de FeS que reaccionarían completamente con 6,0 mL de disolución de ácido nítrico.

$$6,0\ \text{mL dis. HNO}_3 \cdot \frac{1,37\ \text{g dis. HNO}_3}{1\ \text{mL dis. HNO}_3} \cdot \frac{60\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g dis. HNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63\ \text{g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{3\ \text{mol FeS}}{8\ \text{mol HNO}_3} \cdot \frac{87,8\ \text{g FeS}}{1\ \text{mol FeS}} \cdot \frac{100\ \text{g min. FeS}}{75\ \text{g FeS}} = 3,4\ \text{g de mineral}$$

Si se pretende que reaccionen los 6,0 mL de disolución de ácido nítrico, se necesitarían 3,4 g de mineral de FeS. Como hay 5,0 gramos, el reactivo en exceso es el FeS, o lo que es lo mismo, **el reactivo limitante es el ácido nítrico**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción podría ser el cálculo de los moles de un producto que se pueden obtener a partir de cada uno de los reactivos presentes. El que produzca menor cantidad de producto será el limitante. En este caso, a partir de 5,0 g de mineral de FeS se puede calcular los moles que se obtendrían de NO. El mismo cálculo se puede llevar a cabo a partir de 6,0 mL de disolución de ácido nítrico.

$$5,0\ \text{g mineral de FeS} \cdot \frac{75\ \text{g FeS}}{100\ \text{g mineral de FeS}} \cdot \frac{1\ \text{mol FeS}}{87,8\ \text{g FeS}} \cdot \frac{8\ \text{mol NO}}{3\ \text{mol FeS}} \cdot \frac{93}{100} =$$

$$= 0,11\ \text{mol NO}$$

$$6,0\ \text{mL dis. HNO}_3 \cdot \frac{1,37\ \text{g dis. HNO}_3}{1\ \text{mL dis. HNO}_3} \cdot \frac{60\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g dis. HNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63\ \text{g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{8\ \text{mol NO}}{8\ \text{mol HNO}_3} \cdot \frac{93}{100} = 0,07\ \text{mol NO}$$

Por lo tanto, **el reactivo limitante es el ácido nítrico**, ya que a partir de él se obtiene menor cantidad de monóxido de nitrógeno que partiendo de los gramos de mineral que están presentes en el sistema.

c) Primeramente se determinan los moles de NO que se obtienen. Este valor, tal y como se ha calculado en el apartado anterior, es de 0,07 moles. Después se calcula el volumen que ocupará dicho gas, sabiendo que se recoge sobre agua a 25 ºC y 1 atmósfera de presión. Para ello se debe aplicar la ecuación de los gases ideales.

$$P_{NO}V = n_{NO}RT \qquad \text{Sabiendo que:} \qquad P_{NO} = P_T - P_{v,H_2O}$$

$$(P_T - P_{v,H_2O})V = n_{NO}RT$$

$$\left[(760 - 23,76)\,\text{mm Hg} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}}\right].V = 0,07\,\text{mol} \cdot 0,082\,\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273 + 25)\text{K}$$

$$\mathbf{V_{NO} = 1,77\,L}$$

d) Para disminuir el punto de congelación del agua pura se debe añadir un soluto no volátil. En este caso se va a añadir el $FeSO_4$ que se obtiene en la reacción propuesta en este problema. Entonces, primeramente se debe calcular dicha cantidad

$$6,0\,\text{mL dis. } HNO_3 \cdot \frac{1,37\,\text{g dis. } HNO_3}{1\,\text{mL dis. } HNO_3} \cdot \frac{60\,\text{g } HNO_3}{100\,\text{g dis. } HNO_3} \cdot \frac{1\,\text{mol } HNO_3}{63\,\text{g } HNO_3} \cdot$$

$$\frac{3\,\text{mol } FeSO_4}{8\,\text{mol } HNO_3} \cdot \frac{151,8\,\text{g } FeSO_4}{1\,\text{mol } FeSO_4} \cdot \frac{93}{100} = 4,1\,\text{g } FeSO_4$$

Ahora se determina el descenso crioscópico que se puede conseguir con una disolución de 4,1 g de sulfato ferroso y 150 mL de agua:

$$FeSO_4(s) \xrightarrow{H_2O} Fe^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

$$\Delta T_f = i\,K_f\,m \qquad \text{donde:} \quad i = 1 + (\nu - 1)\alpha \qquad i = 1 + (2 - 1) \cdot 1 = 2$$

En este caso, como la sal está completamente disociada α es uno y por dar lugar a dos especies iónicas ν es dos.

$$\Delta T_f = 2 \cdot 1,858\,^{o}C \cdot kg/mol \cdot \frac{(4,1/151,8)\ mol}{0,15\ kg} = 0,67\,^{o}C$$

Por lo tanto, **la concentración de la disolución de sulfato ferroso** obtenida al disolver la cantidad producida de dicho sulfato en 150 mL de agua, **no sería suficiente** para provocar un descenso crioscópico de, al menos, un grado centígrado.

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Una vez calculada la cantidad de sulfato ferroso a obtener, se puede plantear la resolución del problema calculando la cantidad mínima de dicho soluto necesaria para obtener un descenso crioscópico de 1 ºC. Comparando esos dos valores se puede deducir si es posible o no conseguir, al menos, dicho descenso.

$$1\,^{o}C = 2 \cdot 1,858\,^{o}C \cdot kg/mol \frac{(m_{FeSO_4}/151,8)\ mol}{0,15\ Kg} \qquad m_{FeSO_4} = 6,1\ g\ FeSO_4$$

Entonces, se necesitan 6,1 g de sal para obtener un descenso de 1 ºC. Como a partir de la reacción se obtienen únicamente 4,1, no es suficiente para cumplir el objetivo que nos plantea el enunciado del problema.

2.- Se quema 1 gramo de octano (C_8H_{18}) en una bomba calorimétrica que contiene 1,2 kg de agua. La temperatura del agua aumenta de 25 a 32,2 ºC. Sabiendo que la capacidad calorífica de la bomba es 837 J/ºC, calcular el calor de combustión molar del octano.

Datos
ce(H_2O,l)= 4,18 J/g˚C

Resolución
Como la bomba calorimétrica constituye un sistema aislado se cumple que:

$$|Q\ generado| = |Q\ absorbido|$$

$|Q \text{ gen. (combustión del octano)}| = |Q \text{ abs. (bomba)}| + |Q \text{ abs. (agua)}|$

$|Q \text{ gen. (combustión)}| = |C \text{ (bomba)} \cdot \Delta T + m\text{(agua)} \cdot ce\text{(agua)} \cdot \Delta T|$

$|Q \text{ gen. (combustión)}| = 837 \text{ J/ºC} \cdot 7{,}2 \text{ ºC} + 1200 \text{ g} \cdot 4{,}18 \text{ J/gºC} \cdot 7{,}2 \text{ ºC}$

Q generado (combustión)= - 42141,6 J (cuando se quema 1 g de octano)

Para determinar el calor generado cuando se quema 1 mol de octano:

$$-42{,}14 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \times \frac{114 \text{ g octano}}{1 \text{ mol octano}} = \mathbf{-4{,}8 \cdot 10^3 \frac{kJ}{mol}}$$

3.- A 2300 K la constante de equilibrio para la formación de NO (g) es de $1{,}7 \cdot 10^{-3}$.

$$N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H = 180{,}8 \text{ kJ}$$

a) Si un análisis indica que las concentraciones de N_2 y O_2 son ambas de 0,25 M y la de NO es de 0,0042 M a una temperatura de 2300 K, ¿se encuentra en equilibrio el sistema en ese instante?

b) Si el sistema no está en equilibrio, ¿en qué sentido se producirá la reacción?

c) Cuando el sistema alcance el equilibrio, ¿cuáles serán las concentraciones de los tres gases?

d) Si una vez alcanzado el equilibrio se produjera: **1.** un aumento en la temperatura y **2.** un aumento en el volumen, ¿hacia dónde se desplazaría el sistema netamente para alcanzar de nuevo el estado de equilibrio?

Resolución

a) Primeramente se calcula el valor del cociente de reacción (Qc) en el instante en el que las concentraciones son las que nos indica el enunciado, para que su comparación con la constante de equilibrio permita evaluar si el sistema se encuentra en equilibrio o no.

$$Qc = \left(\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \right)_t = \frac{(0,0042)^2}{(0,25)^2} = 2,82 \cdot 10^{-4} < Kc$$

Como en ese instante Qc≠Kc, se deduce que **el sistema no se encuentra en equilibrio**.

b) Al ser el valor de Qc inferior al de Kc, **el sistema evolucionará netamente de izquierda a derecha** (produciendo más NO y consumiendo N_2 y O_2) hasta alcanzar el estado de equilibrio cuando el valor de Qc se iguale al de Kc.

c) Reacción:	N_2 (g) + O_2(g) ↔	2 NO(g)		ΔH= 180,8 kJ/mol
concentraciones (t):	0,25 0,25	0,0042	(M)	
cambios:	-x -x	+2x	(M)	
en el equilibrio:	0,25-x 0,25-x	0,0042+2x	(M)	

$$Kc = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{(0,0042 + 2x)^2}{(0,25 - x)^2} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Resolviendo la ecuación obtenemos el siguiente valor: x= $3,0 \cdot 10^{-3}$ M. Por tanto, las concentraciones de las diferentes sustancias en el equilibrio serán.

[N_2]= [O_2]= 0,25 – x = 0,247 M

[NO]= 0,0042 + 2x = 0,010 M

d) Según el principio de Le Châtelier, la elevación de la **temperatura** favorece el desplazamiento neto del sistema en el sentido en el que se absorba calor (reacción endotérmica); en este caso **de izquierda a derecha.**

Al aumentar el **volumen** del recipiente, sin modificar el resto de las variables, se producirá una disminución en la presión total. Evaluando su influencia sobre el cociente de la reacción:

$$Qc = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{\left(\frac{n_{NO}}{v}\right)^2}{\frac{n_{N_2}}{v} \cdot \frac{n_{O_2}}{v}} = \frac{n_{NO}}{n_{N_2} \cdot n_{O_2}}$$

Como se puede deducir de la expresión anterior, la modificación del volumen no influye en el valor de Qc, ya que el incremento en el número de moles gaseosos es cero; por lo tanto, en este caso, **no se alterará el** estado de **equilibrio** y sólo se verán reducidas las concentraciones molares de las sustancias.

4.- Se construye una celda electrolítica colocando NaCl fundido en un vaso de precipitados con dos electrodos inertes de platino. Dicha celda se une a una fuente externa de energía eléctrica que produce una intensidad de 6 A durante una hora.

a) Explicar los procesos que tienen lugar en la celda y calcular su potencial.

b) Calcular la cantidad de producto obtenido en cada electrodo de la celda. Determinar la cantidad en gramos si el producto es sólido y el volumen en litros en condiciones normales si es un gas.

Datos

Mmolar(g/mol): Na-23,0; E° (Na^+/Na)= -2,71 V ; E°(Cl_2/Cl^-)= 1,36 V F= 96500 C/mol e^-

Resolución

a) En primer lugar se escriben los procesos que tienen lugar en cada electrodo (teniendo claro que tenemos la sal fundida; es decir iones Na^+ y Cl^-).

Cátodo (reducción): $(Na^+ + e^- \rightarrow Na(s))\cdot 2$

Ánodo (oxidación): $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2\ e^-$

Proceso global: $2\ Na^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ Na(s) + Cl_2(g)$

$$\mathbf{E^{o}_{celda}} = E^{o}_{cátodo} + E^{o}_{ánodo} = -2,71 - 1,36 = \mathbf{-4,07\ V}$$

b) Para la determinación de las cantidades de productos depositadas en cada electrodo se debe emplear la ley de Faraday: I·t=n·F

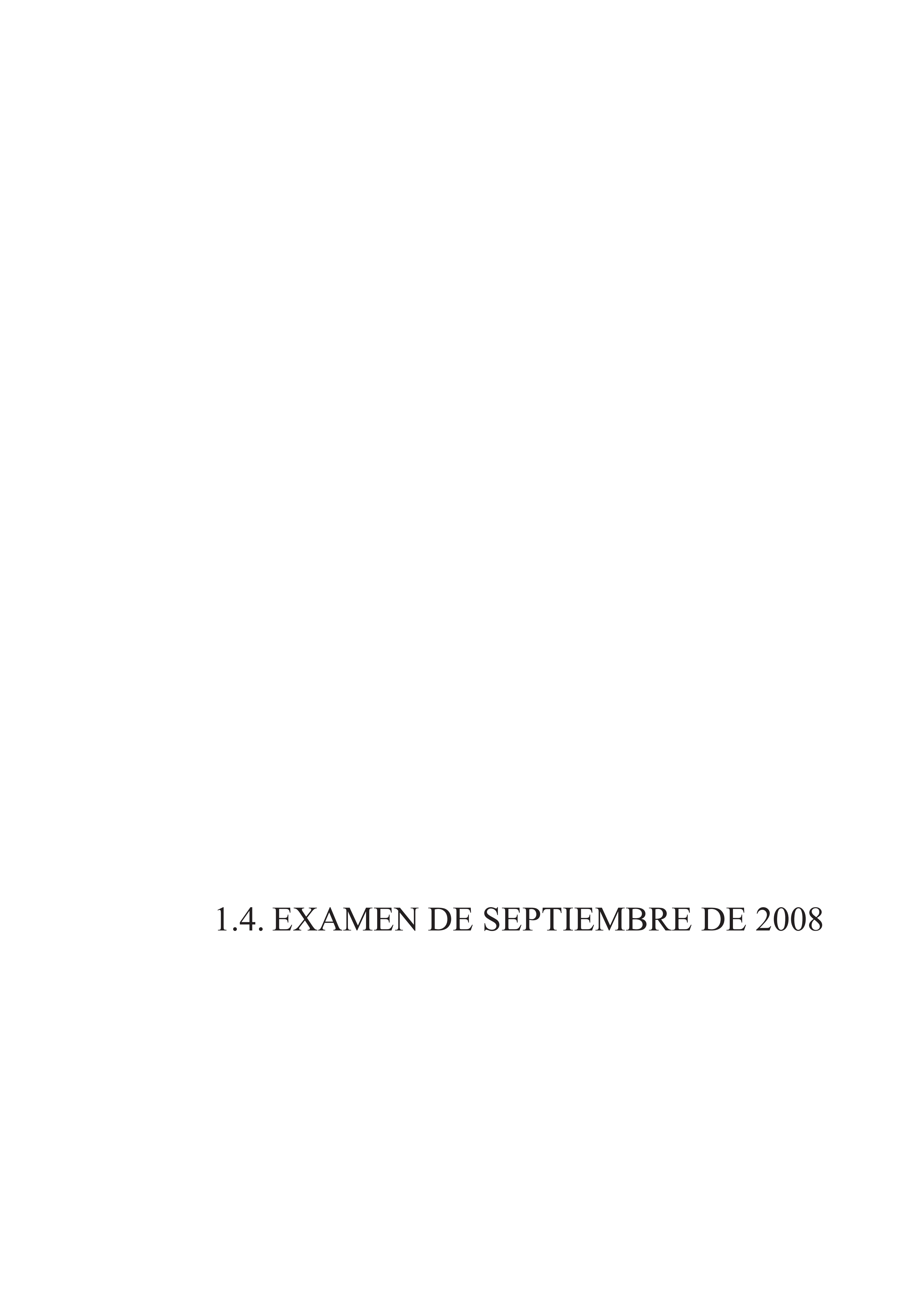
Sustituyendo los valores en dicha ecuación:

6 A·3600 s= n(mol e^-)·96500 C/mol e^-

n= 0,22 mol e^- que han circulado por la celda

$$0,22\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Na(s)}{1\ mol\ e^-} \cdot \frac{23,0\ g\ Na}{1\ mol\ Na} = \mathbf{5,1\ g\ de\ Na(s)\ depositados\ en\ el\ cátodo}$$

$$0,22\ mol\ e^- \cdot \frac{1\ mol\ Cl_2(g)}{2\ mol\ e^-} \cdot \frac{22,4\ L\ (c.n.)}{1\ mol\ Cl_2(g)} = \mathbf{2,5\ L\ de\ Cl_2(g)\ obtenidos\ en\ el\ ánodo}$$



1.4. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2008

1.- Una mezcla gaseosa, constituida inicialmente por 7,9 moles de hidrógeno y 5,3 moles de vapor de iodo, se calienta en un recipiente cerrado de 2 L a 450 ºC con lo que se forman en el equilibrio 9,5 moles de HI.

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrow 2HI(g)$$

a) Si alcanzado el estado de equilibrio, manteniendo constante la temperatura, se añade 1 mol de HI ¿cuales serán las presiones parciales de las diferentes sustancias una vez restablecido el equilibrio?

b) Para la reacción: $CS_2(g) + 4\ H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g) + 2\ H_2S(g)$ $\Delta H = -231$ kJ, predecir en qué sentido se desplazará el equilibrio cuando: **1.** Se aumenta la temperatura, **2.** Se quema el CH_4, **3.** Se aumenta el volumen del recipiente manteniendo la temperatura constante, **4.** Se adiciona un catalizador.

Resolución

a) Reacción:	H_2 (g) +	I_2(g) $\leftrightarrow$	2 HI(g)	
cantidades iniciales:	7,9	5,3	-----	(mol)
cambios:	-x	-x	+2x	(mol)
cantidades en el equilibrio:	7,9-x	5,3-x	2x	(mol)

como 2x= 9,5 mol, entonces x= 4,75 mol y sustituyendo dicho valor en la expresión de la constante de equilibrio:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{9,5}{v}\right)^2}{\left(\frac{3,15}{v}\right)\left(\frac{0,55}{v}\right)} = \frac{9,5^2}{3,15 \cdot 0,55} = 52,1$$

Si añadimos 1 mol de HI alteramos el estado de equilibrio y el sistema evolucionará netamente para recuperar un nuevo estado de equilibrio compensando, en la medida de lo posible, la alteración producida; es decir, consumiendo parte del HI y produciendo más cantidad de I_2 e H_2

Reacción:	H_2 (g)	+ I_2(g) ↔	2 HI(g)	
cantidades en el equilibrio:	3,15	0,55	9,5	(mol)
alteración externa:	3,15	0,55	10,5	(mol)
cantidades en el nuevo equ.:	3,15+x	0,55+x	10,5-2x	(mol)

Como la temperatura no se ha modificado el valor de la constante de equilibrio no ha cambiado:

$$Kc = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{10,5 - 2x}{v}\right)^2}{\left(\frac{3,15 + x}{v}\right)\left(\frac{0,55 + x}{v}\right)} = 52,1$$

Resolviendo la ecuación cuadrática se obtienen los siguientes valores: x_1= 0,084 mol y x_2= valor negativo (solución no posible ya que no tiene sentido un valor negativo para la cantidad de una sustancia).

Por tanto las presiones parciales de las diferentes sustancias en el equilibrio serán:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

entonces:

$$\mathbf{P_{H_2}} = \frac{3,23\,\text{mol} \cdot 0,082\,\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \cdot 723\,\text{K}}{2\,\text{L}} = \mathbf{95,9\,atm}$$

$$\mathbf{P_{I_2} = 18,8\ atm} \qquad \text{y} \qquad \mathbf{P_{HI} = 306,3\ atm}$$

b) En este apartado se estudia la influencia que tiene sobre un sistema en equilibrio la modificación del mismo por diversas causas externas:

$$CS_2\,(g) + 4\,H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g) + 2\,H_2S(g) \qquad \Delta H = -\,231\ kJ$$

1. Según el principio de Le Châtelier, la elevación de la temperatura favorece el desplazamiento neto del sistema en el sentido en el que

se absorba calor (reacción endotérmica); en este caso **de derecha a izquierda** (fijarse en el valor de ΔH).

2. Se puede examinar este efecto evaluando el cociente de reacción inmediatamente después de eliminar CH_4:

$$Qc = \frac{[CH_4][H_2S]^2}{[CS_2][H_2]^4} < Kc$$

Para restablecer de nuevo el estado de equilibrio, el valor de Qc deberá aumentar para igualarse a Kc, consiguiéndose con una evolución neta del sistema en el sentido en el que aumente la concentración de CH_4, es decir, **de izquierda a derecha**.

3. Al aumentar el volumen del recipiente, sin modificar el resto de las variables, se producirá una disminución en la presión total. Evaluando su influencia sobre el cociente de la reacción:

$$Qc = \frac{[CH_4][H_2S]^2}{[CS_2][H_2]^4} = \frac{\frac{n_{CH_4}}{v} \cdot \left(\frac{n_{H_2S}}{v}\right)^2}{\frac{n_{CS_2}}{v} \cdot \left(\frac{n_{H_2}}{v}\right)^4} = \frac{n_{CH_4} \cdot \left(n_{H_2S}\right)^2}{n_{CS_2} \cdot \left(n_{H_2}\right)^4} \cdot v^2$$

Como se puede deducir de la expresión anterior, el aumento del volumen implica un aumento en el valor de Qc. Por lo tanto, para igualarse de nuevo al valor de Kc, como debe ocurrir cuando se recupera el equilibrio, el valor de Qc debe disminuir. Esto se consigue si el sistema evoluciona netamente **de derecha a izquierda**, es decir, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un mayor nº de moles gaseosos.

4. Un catalizador en una mezcla en reacción acelera tanto la reacción directa como la inversa, alcanzándose el estado de equilibrio con más rapidez pero **no modificándose las cantidades de equilibrio**.

2.- Se construye una pila en la cual uno de los electrodos es Zn metálico sumergido en una disolución acuosa 1,0 M de $ZnSO_4$. El otro electrodo está constituido por un electrodo de Ag metálica sumergida en una disolución de iones Ag^+ de concentración desconocida.

a) Escribir los procesos que tienen lugar en cada electrodo y el proceso global de la pila.

b) Calcular la concentración de los iones Ag^+ de la disolución correspondiente, sabiendo que el potencial de la pila es 1,2 V.

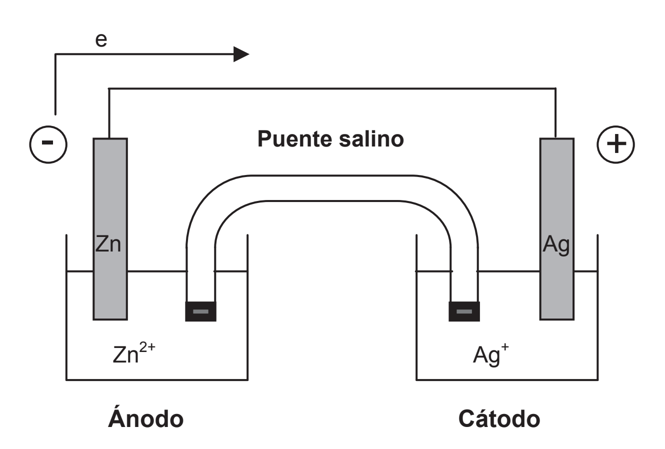
c) Calcular la constante de equilibrio del proceso que tiene lugar en la pila.

Datos

$E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)$= - 0,76 V y $E^{\circ}(Ag^+/Ag)$= 0,80 V

Resolución

a)



A la vista de los potenciales de reducción de ambos electrodos y teniendo en cuenta la información que aportan (la mayor o menor tendencia que tiene una especie a reducirse al colocarla frente a otra); en esta pila se va a reducir la plata, pues presenta el mayor potencial de reducción, y se va a oxidar el cinc. Por lo tanto, las semirreacciones que tendrán lugar en cada electrodo serán las siguientes:

Anódo (oxidación): $\mathbf{Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-}$

Cátodo (reducción): $2\,(\mathbf{Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)})$

Proceso global: $\mathbf{Zn(s) + 2\,Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Ag(s)}$

b) Para la determinación de la concentración de iones plata en disolución, conocido el potencial de de la pila, aplicamos la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = E^{o}_{pila} - \frac{0,059}{n}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

Primeramente calculamos el potencial de la pila en condiciones estándar con los datos de los potenciales estándar de reducción para cada uno de los electrodos:

$$E^{o}_{pila} = E^{o}_{cátodo} + E^{o}_{ánodo} = 0,80\ V + 0,76\ V = 1,56\ V$$

y sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$1,2 = 1,56 - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{[Ag^{+}]^{2}}$$ **$[Ag^{+}]=7,9\cdot10^{-7}$ M**

c) En el equilibrio se cumple:

$$E^{o}_{pila} = \frac{0,059}{n}\log K \qquad 1,56 = \frac{0,059}{2}\log K$$

$K= 7,6\cdot10^{52}$

3.- a) Ordenar de forma creciente, en función de sus puntos de congelación, las disoluciones que resultan de disolver en 1 L de agua, 100 g de cada una de las siguientes sustancias: **1.** Glicerina ($C_3H_8O_3$), **2.** Cloruro sódico, **3.** Cloruro cálcico (considerar que los electrolitos están disociados completamente al disolverse en agua).

b) Se dispone de una disolución acuosa de urea [$CO(NH_2)_2$] al 3,8% en peso. Calcular la presión de vapor de dicha disolución a 25 ºC, sabiendo que la Pv (H_2O), a la misma temperatura, es de 23,8 mm Hg.

Datos

Mmolar(g/mol): C-12,0; H-1,0; O-16,0; Na-23,0; Ca-40,1; Cl-35,5; N-14,0; K_f= 1,86 ºC·mol/kg.

Resolución

a) Para analizar la temperatura de congelación de las diferentes disoluciones preparadas, aplicamos la expresión matemática que describe el descenso del punto de congelación experimentado por un disolvente cuando en él se disuelve una determinada cantidad de soluto no volátil:

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f = K_f \cdot m \qquad \text{(solutos no electrolitos)}$$

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f = i \cdot K_f \cdot m \qquad \text{(solutos electrolitos)} \qquad i = 1 + (\upsilon - 1)\,\alpha$$

1) Glicerina: soluto no electrolito

$$0\,^{o}C - T_f = 1{,}86 \cdot \frac{^{o}C\,mol}{kg} \cdot \frac{\left(\frac{100}{92}\right) mol}{1\,kg\,H_2O} \qquad \mathbf{T_f = -2{,}02\ ^{\circ}C}$$

2) NaCl: soluto electrolito

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Como la sal está totalmente disociada α= 1 y como da lugar a dos especies υ=2, por tanto, el valor del factor de van't Hoff será: i = 1 + (2-1)1= 2.

$$0\,^{o}C - T_f = 2 \cdot 1{,}86 \frac{^{o}C\,mol}{kg} \cdot \frac{\left(\frac{100}{58{,}5}\right) mol}{1\,kg\,H_2O} \qquad \mathbf{T_f = -6{,}36\ ^{\circ}C}$$

3) $CaCl_2$: soluto electrolito

$$CaCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

Como la sal está totalmente disociada (α= 1) y como da lugar a tres especies υ=3, por tanto, el valor del factor de van't Hoff será:

$$i = 1 + (3\text{-}1)1 = 3.$$

$$0\ ^{o}C - T_f = 3 \cdot 1,86 \frac{^{o}C\ mol}{kg} \cdot \frac{\left(\frac{100}{111,1}\right) mol}{1\ kg\ H_2O}$$ **T_f= -5,02 °C**

Por lo tanto el ordenamiento de los puntos de congelación de las diferentes disoluciones, en orden creciente, sería el siguiente:

T_f (NaCl) < T_f ($CaCl_2$) < T_f (glicerina)

b) Para analizar la presión de vapor de la disolución, se aplica la expresión matemática que describe el descenso de la presión de vapor experimentado por un disolvente cuando en él se disuelve una determinada cantidad de soluto no volátil. En este caso, el soluto (urea) no es un electrolito; por tanto:

$$P_v = \chi\ (\text{disolvente}) \cdot P_v^{\circ}$$

Como el porcentaje en masa de soluto en la disolución es del 3,8%, la cantidad de disolvente por cada 100 g de disolución será de 96,2 g.

$$P_v = \frac{\left(\frac{96,2}{18}\right) mol}{\left(\frac{96,2}{18}\right) mol + \left(\frac{3,8}{60}\right) mol} \cdot 23,8\ mm\ Hg$$ **P_v= 23,5 mm Hg**

4.- En un calorímetro que contiene 200 g de agua a 21,0 ºC y cuya capacidad calorífica es 120 J/ºC, se sumerge una pieza de metal de 85 g, precalentada a 67,4 ºC. ¿Cuál es el calor específico del metal, si la temperatura final que alcanza el sistema es de 23,5 ºC?

Datos

ce(H_2O)= 4,184 J/g °C

Resolución

Como el calorímetro constituye un sistema aislado se cumple que:

$$|Q\ \text{cedido}| = |Q\ \text{absorbido}|$$

En este sistema quien cede calor es la pieza de metal, que se encuentra inicialmente "más caliente", y los que absorben dicho calor son los que se encuentran inicialmente "más fríos"; es decir, tanto el agua como el propio calorímetro.

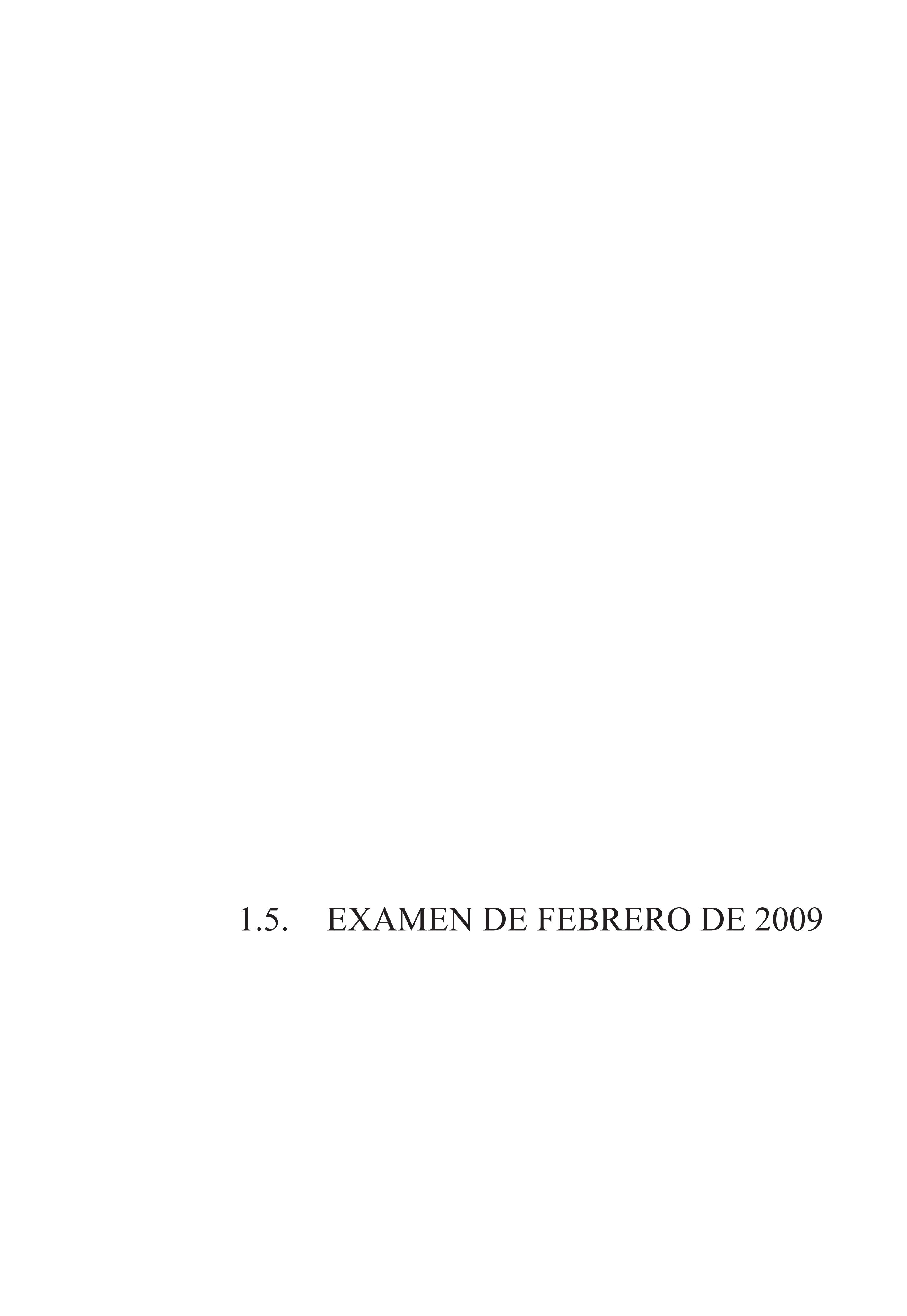
$|Q\ \text{cedido (metal)}| = |Q\ \text{abs. (calorímetro)} + Q\ \text{abs. (agua)}|$

$|m_{metal} \cdot ce_{metal} \cdot \Delta T| = |C_{calorímetro} \cdot \Delta T + m_{agua} \cdot ce_{agua} \cdot \Delta T|$

$|85\ g \cdot ce_{metal} \cdot (23{,}5\text{-}67{,}4)\ °C| = |(120\ J/°C + 200\ g \cdot 4{,}184\ J/°C) \cdot (23{,}5\text{-}21)\ °C|$

Por lo tanto, el calor específico del metal será:

$$\mathbf{ce_{metal} = 0{,}64\ J/g°C}$$



1.5. EXAMEN DE FEBRERO DE 2009

1.- Se desea elevar al menos en 1°C la temperatura de ebullición de 1 L de agua, añadiendo el cloruro bárico obtenido por reacción de 6 L de hidróxido bárico 0,1 M y 1 L de disolución de ácido clorhídrico al 30% en peso y densidad 1,15 g/mL, con un rendimiento del 85%:

a) Razonar si se podría conseguir.

b) ¿Cuál sería la presión de vapor de la disolución de cloruro bárico preparada con la cantidad obtenida en la reacción anterior al disolverla en 1 L de agua, a 25°C?

*Suponer que el cloruro bárico se disocia completamente en disolución acuosa.

Datos:

Mmolar(g/mol): Ba-137,3; Cl-35,5; O-16,0; H-1; $K_e(H_2O)$= 0,51 ºCkg/mol
$P_v(H_2O$, 25ºC)= 23,76 mm Hg

Resolución

a) Primeramente se debe obtener y ajustar la ecuación química que define la reacción que se produce:

$$Ba(OH)_2(ac) + HCl(ac) \rightarrow BaCl_2(ac) + H_2O(ac)$$

Ajustando dicha reacción:

$$Ba(OH)_2(ac) + 2\ HCl(ac) \rightarrow BaCl_2(ac) + 2\ H_2O(ac)$$

El objetivo que se plantea en el problema es el estudio de la posibilidad de elevar el punto de ebullición del agua pura por adición de un soluto. En este caso se va a añadir como soluto $BaCl_2$ que se obtiene en la reacción propuesta en este problema.

Primeramente se debe calcular dicha cantidad, teniendo en cuenta que se trabaja con dos reactivos, siendo uno de ellos el limitante. Para su determinación se parte de uno de los reactivos y se calcula si hay cantidad suficiente del otro para consumirlo en su totalidad.

$$6\ \text{L dis. Ba(OH)}_2 \cdot \frac{0{,}1\ \text{mol Ba(OH)}_2}{1\ \text{L dis. Ba(OH)}_2} \cdot \frac{2\ \text{mol HCL}}{1\ \text{mol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{36{,}5\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{100\ \text{g dis. HCl}}{30\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mL dis. HCl}}{1{,}15\ \text{g dis. HCl}} \cdot \frac{1\ \text{L dis. HCl}}{1000\ \text{mL dis. HCl}} = 0{,}13\ \text{L dis. HCl}$$

Para que reaccionen completamente los 6 L de la disolución de hidróxido de bario, se necesitan 0,13 L de disolución de ácido clorhídrico. Como hay 1 L de dicha disolución, el HCl será el reactivo en exceso y, por lo tanto, **el hidróxido de bario será el reactivo limitante**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

En este caso podríamos haber planteado el cálculo del reactivo limitante partiendo del volumen de disolución de ácido clorhídrico (1 L) y calculando el volumen de disolución de hidróxido bárico necesario para su reacción completa.

$$1\ \text{L dis. HCl} \cdot \frac{1000\ \text{mL dis. HCl}}{1\ \text{L dis. HCl}} \cdot \frac{1{,}15\ \text{g dis. HCl}}{1\ \text{mL dis. HCl}} \cdot \frac{30\ \text{g HCl}}{100\ \text{g dis. HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol Ba(OH)}_2}{2\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{1\ \text{L dis. Ba(OH)}_2}{0{,}1\ \text{mol Ba(OH)}_2} = 47{,}3\ \text{L dis. Ba(OH)}_2$$

Si pretendemos que reaccione el litro de disolución de ácido, necesitaríamos 47,3 L disolución de hidróxido bárico; como únicamente existen 6 L, el reactivo limitante es la disolución de hidróxido bárico.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción podría ser el cálculo de los moles de un producto que se puede obtener a partir de cada uno de los dos reactivos presentes. El que produzca menor cantidad de producto será el limitante.

$$6\ \text{L dis. Ba(OH)}_2 \cdot \frac{0{,}1\ \text{mol Ba(OH)}_2}{1\ \text{L dis. Ba(OH)}_2} \cdot \frac{1\ \text{mol BaCl}_2}{1\ \text{mol Ba(OH)}_2} \cdot \frac{85}{100} = 0{,}5\ \text{mol BaCl}_2$$

$$1\,\text{L dis. HCl}\cdot\frac{1000\,\text{mL dis. HCl}}{1\,\text{L dis. HCl}}\cdot\frac{1{,}15\,\text{g dis. HCl}}{1\,\text{mL dis. HCl}}\cdot\frac{30\,\text{g HCl}}{100\,\text{g dis. HCl}}\cdot$$

$$\cdot\frac{1\,\text{mol HCl}}{36{,}5\,\text{g HCl}}\cdot\frac{1\,\text{mol BaCl}_2}{2\,\text{mol HCl}}\cdot\frac{85}{100}=\;4{,}0\,\text{mol BaCl}_2$$

Por lo tanto, en este caso, **el reactivo limitante es la disolución de hidróxido bárico**, ya que se obtiene a partir de él menor cantidad de cloruro bárico que partiendo del ácido clorhídrico.

Ahora se calcula el aumento ebulloscópico que se puede conseguir con una disolución constituida al disolver 0,5 moles de cloruro bárico en 1 L de agua.

Suponiendo que el cloruro bárico se disocia completamente al disolverlo en agua (α=1):

$$\text{BaCl}_2\,(\text{s}) \overset{\text{H}_2\text{O}}{\rightarrow} \text{Ba}^{2+}\,(\text{ac}) + 2\,\text{Cl}^-\,(\text{ac})$$

$i = 1 + (\upsilon-1)\,\alpha$ $\qquad$ $i = 1 + (3-1)\,1 = 3$

$$\Delta T_e = i\cdot K_e\cdot m \;\rightarrow\; \boldsymbol{\Delta T_e} = 3\cdot 0{,}51\,^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg/mol}\cdot\frac{0{,}5\,\text{mol}}{1\,\text{kg}} = \mathbf{0{,}7\,^{\circ}C}$$

Por lo tanto, la disolución de cloruro bárico obtenida de disolver la cantidad producida en 1 L de agua, no sería suficiente para provocar un aumento ebulloscópico de, al menos, un grado centígrado.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 3

Una vez calculada la cantidad de cloruro bárico a obtener, se puede plantear la resolución del problema calculando la cantidad mínima de dicho soluto necesaria para obtener un ascenso ebulloscópico de 1 ºC. Comparando esos dos valores se puede deducir si es posible ó no conseguir, al menos, dicho ascenso.

$$1\,^{\circ}\text{C} = 3\cdot 0{,}51\,^{\circ}\text{C kg/mol}\cdot\frac{n_{\text{BaCl}_2}}{1\,\text{kg}} \qquad \mathbf{n_{BaCl_2} = 0{,}7\,mol\,BaCl_2}$$

Entonces, se necesitan 0,7 mol de cloruro de bario para obtener un aumento ebulloscópico de 1 ºC; como a partir de la reacción se obtienen

únicamente 0,5 moles, no es suficiente para cumplir el objetivo que plantea el enunciado del problema.

b) Aplicando la ecuación que relaciona la disminución de la presión de vapor de una disolución respecto a la del disolvente puro con la concentración de soluto:

$$P_v^o - P_v = i\,(\chi_{soluto} \cdot P_v^o) \qquad P_v = P_v^o(1 - i \cdot \chi_{soluto})$$

Calculando la fracción molar del cloruro de bario:

$$\chi_{BaCl_2} = \frac{0,5 \text{ mol } BaCl_2}{0,5 \text{ mol } BaCl_2 + (1000/18) \text{ mol } H_2O} = 9,1 \cdot 10^{-3}$$

La presión de vapor de la disolución:

$$\mathbf{P_v} = 23,76 \text{ mm Hg} \cdot (1 - 3 \cdot 9,1 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{23,11 \text{ mm Hg}}$$

Debido a que es una disolución muy diluida, la diferencia entre su presión de vapor y la del agua pura a la misma temperatura es muy pequeña.

2.- La combustión de 1,17 g de benceno (C_6H_6) en el compartimento de una bomba calorimétrica rodeada de 826 g de agua elevó la temperatura de ésta de 25 °C a 35,25 °C. La capacidad calorífica de la bomba calorimétrica es 1,3 kJ/°C. Calcular el calor de combustión molar del benceno.

Dato
ce(H_2O)= 4,18 J/g·ºC

Resolución:
Como la bomba calorimétrica constituye un sistema aislado se cumple que:

$$|\text{Q generado}| = |\text{Q absorbido}|$$

|Q gen. (combustión benceno)| = |Q abs. (bomba)| + |Q abs. (agua)|

|Q gen. (combustión benceno)| = |C(bomba)·ΔT+m(agua)·ce(agua)·ΔT|

|Q gen. (combustión del benceno)| = |$1{,}3\cdot10^3$ J/ºC·(35,25-25) ˚C + 826 g ·4,18 J/g˚C·(35,25-25) ˚C|

Q gen. (combustión del benceno)= - 48715 J ≈ -48,7 kJ

Estos 48,7 kJ son los generados al quemar 1,17 gramos de benceno, para determinar el calor generado cuando se quema 1mol de benceno:

$$-\frac{48{,}7\ \text{kJ}}{1{,}17\ \text{g benceno}}\cdot\frac{78\ \text{g benceno}}{1\ \text{mol benceno}} = \mathbf{-3{,}3\cdot10^3\ \frac{kJ}{mol}}$$

3.- En un recipiente de 6 L se colocan 0,75 moles de N_2O_4 y se dejan descomponer hasta alcanzar el equilibrio (T= 100 ºC):

$$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H^o = 57{,}2\ kJ$$

en dicho momento la concentración de N_2O_4 ha disminuido hasta alcanzar el valor de 0,0750 mol/L.

a) Calcular Kc y Kp para la reacción.

b) Si una vez alcanzado el equilibrio se quisiera producir más NO_2, ¿qué condiciones se deberían modificar, según el principio de Le Châtelier? Razona la respuesta.

Resolución

a) Reacción:	$N_2O_4(g)$ ↔	$2\ NO_2(g)$	ΔH^o= 57,2 kJ
concentraciones iniciales:	0,125	----- (M)	
cambios:	-x	+2x (M)	
concentraciones en el equilibrio.:	0,125-x	2x (M)	

Como en el enunciado del problema se afirma que la concentración del reactivo en el equilibrio es 0,0750 M:

0,125-x = 0,0750 M x = 0,05 M

y por tanto las concentraciones en el equilibrio serán, respectivamente:

$[N_2O_4]$= 0,0750 M y $[NO_2]$ = 2x= 0,1 M

$$\mathbf{Kc} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,1)^2}{(0,0750)} = \mathbf{0,13}$$

Para la determinación de Kp se utiliza la expresión matemática que relaciona Kp y Kc para un sistema gaseoso en equilibrio:

$Kp = Kc(RT)^{\Delta n}$ **Kp**= $0,13\cdot(0,082\cdot373)^1$ = **3,98**

b) En este apartado hay que analizar que factores podemos modificar, una vez que el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio, para conseguir una mayor producción de NO_2.

1) Tanto si se añade más cantidad de N_2O_4 como si se disminuye la de NO_2, el efecto sobre el cociente de la reacción será el siguiente:

$$Qc = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} < Kc$$

Para restablecer de nuevo el estado de equilibrio, el valor de Qc deberá aumentar para igualarse a Kc, consiguiéndose con una **evolución** neta del sistema en el sentido en el que aumente la concentración de NO_2, es decir, **de izquierda a derecha**.

2) Si se aumenta el volumen (disminuye la P_T) el efecto sobre el cociente de la reacción será el siguiente:

$$Qc = \frac{\left(\frac{n_{NO_2}}{v}\right)^2}{\frac{n_{NO_2}}{v}} = \frac{\left(n_{NO_2}\right)^2}{n_{NO_2}\cdot v} < Kc$$

Para restablecer de nuevo el estado de equilibrio, el valor de Qc deberá aumentar para igualarse a Kc, consiguiéndose con una **evolución neta** del sistema de **izquierda a derecha**; es decir, en el sentido en que se produzca mayor número de moles gaseosos.

3) Si se aumenta la temperatura del sistema, según el principio de Le Châtelier, la elevación de la temperatura favorece el **desplazamiento** neto del sistema en el sentido en el que se absorba calor (reacción endotérmica); en este caso **de izquierda a derecha** (fijarse en el valor de ΔH), favoreciendo también la producción de NO_2.

4.- Se quiere construir una pila galvánica con los siguientes elementos:

1) Una placa de Al(s) sumergida en una disolución de Al^{3+} 1,3 M

2) Una placa de Ag(s) sumergida en una disolución de Ag^{+} 0,5 M.

a) Dibujar el esquema de la pila, explicar los procesos que tienen lugar en sus electrodos y calcular su potencial estándar.

b) Calcular la variación de la energía libre de Gibbs estándar y la constante de equilibrio del proceso.

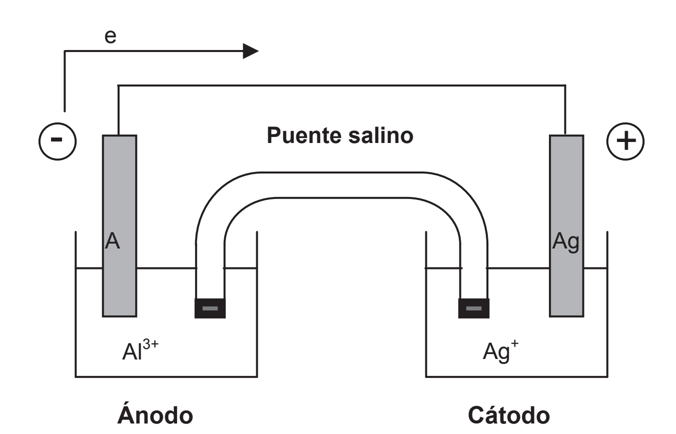
c) Determinar el potencial de la pila en las condiciones descritas en el enunciado.

Datos

$E^{o}(Al^{3+}/Al)$= - 1,66 V; $E^{o}(Ag^{+}/Ag)$= 0,80 V; F= 96500 C/mol e^{-}

Resolución:

a)



A la vista de los potenciales de reducción de ambos electrodos y teniendo en cuenta la información que nos aportan (la mayor o menor tendencia que tiene una especie a reducirse al colocarla frente a otra); en esta pila se van a reducir los iones Ag^+ y se va a oxidar el aluminio metálico. Por lo tanto, las semirreacciones que tendrán lugar en cada electrodo serán las siguientes:

Anódo (oxidación): $\mathbf{Al(s) \leftrightarrow Al^{3+} + 3\ e^-}$

Cátodo (reducción): $\mathbf{3 \cdot (Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag(s))}$

Proceso global: $\mathbf{Al(s) + 3\ Ag^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3\ Ag(s)}$

$$\mathbf{E^o_{pila}} = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = 0{,}80\ V + 1{,}66\ V = \mathbf{2{,}46\ V}$$

b) Para la determinación de la variación de energía libre de Gibbs estándar se utiliza la expresión matemática que relaciona este parámetro con el potencial estándar de la pila:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -\ 3\ mol\ e^- \cdot 96500\ C/mol\ e^- \cdot 2{,}46\ V = 712170\ J \approx \mathbf{-712\ kJ}$$

c) En el equilibrio se cumple:

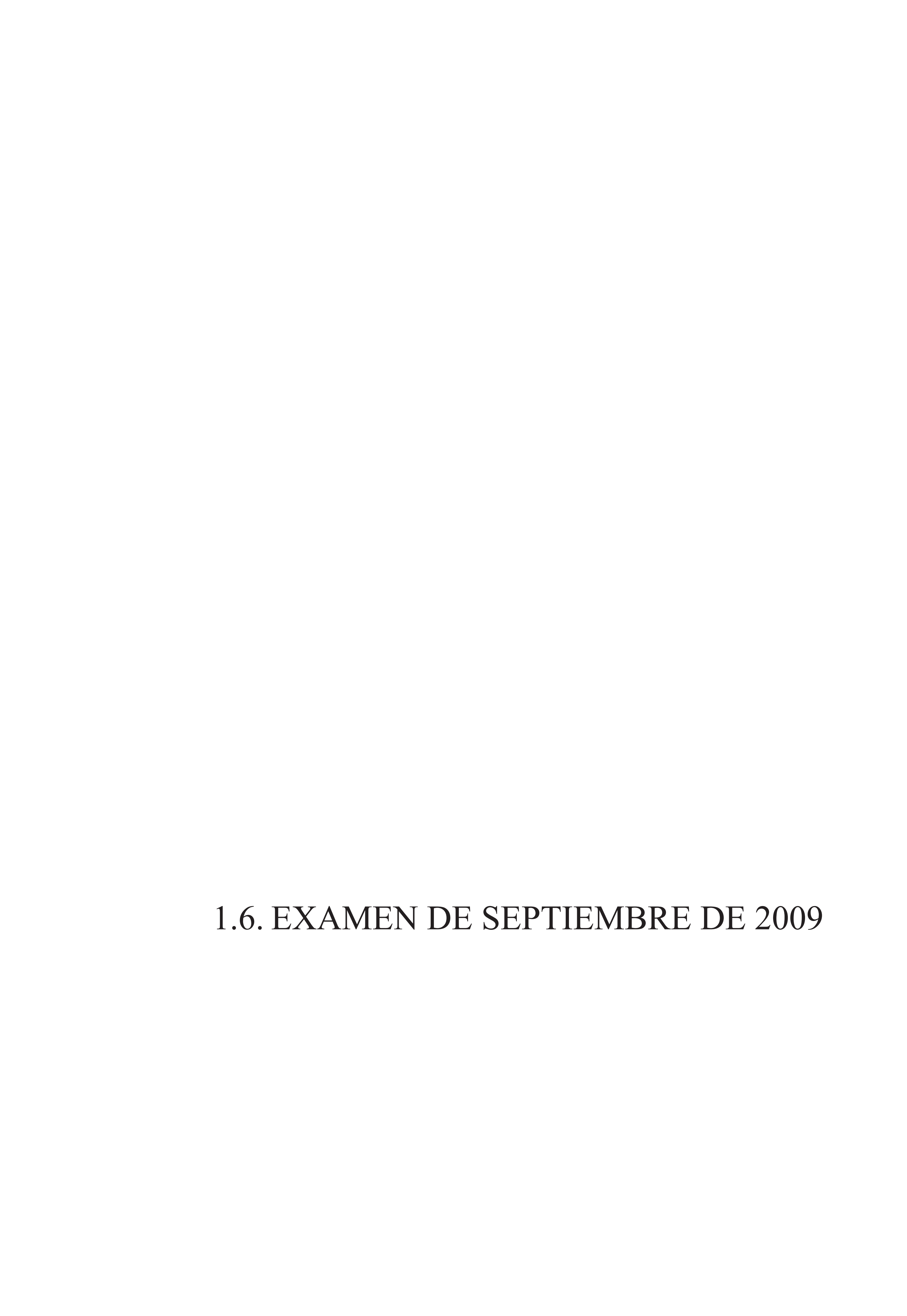
$$E^o_{pila} = \frac{0{,}059}{n} \log K \qquad 2{,}46 = \frac{0{,}059}{3} \log K$$

$$\mathbf{K = 10^{125}}$$

d) Para la determinación del potencial de la pila, puesto que las concentraciones de los iones no corresponden a la condiciones estándar, aplicamos la ecuación de Nernst:

$$E_{pila} = E^o_{pila} - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{\left[Al^{3+}\right]}{\left[Ag^+\right]^3}$$

$$\mathbf{E_{pila}} = 2{,}46 - \frac{0{,}059}{3} \log \frac{1{,}3}{[0{,}5]^3} = \mathbf{2{,}44\ V}$$



1.6. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2009

1.- Se obtiene óxido de nitrógeno (II) a partir de la siguiente reacción:
nitrato potásico + ácido sulfúrico + mercurio → sulfato potásico + óxido de nitrógeno (II) (g) + sulfato de mercurio (II) + agua

a) Determinar el volumen de óxido de nitrógeno (II) (g) que se obtendrá a partir de 5,0 g de una muestra de mineral cuya riqueza en nitrato potásico es del 65%, 17,0 g de mercurio y un volumen determinado de disolución de ácido sulfúrico, si el rendimiento del proceso es del 90%. El gas se recoge sobre agua a 25 ºC y 732 mm Hg.

b) Calcular el volumen mínimo de disolución de ácido sulfúrico (pureza en ácido sulfúrico del 90% y densidad 1,18 g/mL) que sería necesario emplear.

Datos:
Mmolar(g/mol): K-39,1; N-14,0; O-16,0; H-1,0; S-32,0; Hg-200,6; $P_v(H_2O, 25\ ºC)$= 23,76 mm Hg; R= 0,082 atm·L/ mol·K

Resolución

a) Primeramente se debe escribir y ajustar la ecuación química que representa la reacción que tiene lugar. Tras escribirla, se debe asignar el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+1\,+5\,-2}{KNO_3} + \overset{+1\,+6\,-2}{H_2SO_4} + \overset{0}{Hg} \rightarrow \overset{+1\,+6\,-2}{K_2SO_4} + \overset{+2\,-2}{NO} + \overset{+2\,+6\,-2}{HgSO_4} + \overset{+1\,-2}{H_2O}$$

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación}: \quad Hg \rightarrow Hg^{2+}$$

$$\text{reducción}: \quad NO_3^- \rightarrow NO$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación}: \quad Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$$

$$\text{reducción}: \quad NO_3^- + 4\,H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$$

Ya podemos proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$(Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^{-}) \cdot 3$$
$$(NO_3^{-} + 4\,H^{+} + 3e^{-} \rightarrow NO + 2\,H_2O) \cdot 2$$
$$\overline{3\,Hg + 2\,NO_3^{-} + 8\,H^{+} \rightarrow 3\,Hg^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O}$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{2\,KNO_3 + 4\,H_2SO_4 + 3\,Hg \rightarrow K_2SO_4 + 2\,NO + 3\ HgSO_4 + 4\,H_2O}$$

Para determinar el volumen de NO que se recogerá sobre agua en unas condiciones determinadas, primero se debe calcular la cantidad que se producirá de dicho gas, dependiendo de la cantidad de reactivos presentes. La cantidad de producto a obtener vendrá determinada por el reactivo limitante. Por lo tanto, se debe dilucidar cuál de los tres reactivos presentes es el que se encuentra en menor cantidad, desde el punto de vista estequiométrico respecto a los otros.

$$5,0\text{ g mineral } KNO_3 \cdot \frac{65\text{ mol g } KNO_3}{100\text{ g mineral } KNO_3} \cdot \frac{1\text{ mol } KNO_3}{101,1\text{ g } KNO_3} \cdot \frac{3\text{ mol Hg}}{2\text{ mol } KNO_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{200,6\text{ g Hg}}{1\text{ mol Hg}} = 9,7\text{ g Hg}$$

Para que reaccionen completamente 5,0 g de mineral de nitrato potásico, se necesitan 9,7 g de Hg. Como hay 17,0 g de dicho metal, **el nitrato potásico será el reactivo limitante**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

También se puede plantear el cálculo del reactivo limitante partiendo de 17,0 g de mercurio y calculando los gramos de mineral de nitrato potásico necesarios para su reacción completa.

$$17,0\text{ g Hg}\cdot\frac{1\text{ mol Hg}}{200,6\text{ g Hg}}\cdot\frac{2\text{ mol KNO}_3}{3\text{ mol Hg}}\cdot\frac{101,1\text{ g KNO}_3}{1\text{ mol KNO}_3}\cdot\frac{100\text{ g mineral KNO}_3}{65\text{ g KNO}_3}\cdot$$

$$=8,8\text{ g de mineral de KNO}_3$$

Si se pretende que reaccionen 17,0 gramos de mercurio, se necesitarían 8,8 g de mineral de nitrato potásico. Como únicamente existen 5,0 g, el reactivo limitante es el nitrato potásico.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción podría ser el cálculo de los moles de un producto que se pueden obtener a partir de cada uno de los dos reactivos presentes. El que produzca menor cantidad de producto será el limitante.

$$5,0\text{ g mineral KNO}_3\cdot\frac{65\text{ g KNO}_3}{100\text{ g mineral KNO}_3}\cdot\frac{1\text{ mol KNO}_3}{101,1\text{ g KNO}_3}\cdot\frac{2\text{ mol NO}}{2\text{ mol KNO}_3}\cdot$$

$$\cdot\frac{90}{100}=\ 0,029\text{ moles de NO}$$

$$17,0\text{ g Hg}\cdot\frac{1\text{ mol Hg}}{200,6\text{ g Hg}}\cdot\frac{2\text{ mol NO}}{3\text{ mol Hg}}\cdot\frac{90}{100}=0,051\text{ mol NO}$$

De nuevo, en este caso, se deduce que el reactivo limitante es el nitrato potásico, ya que a partir de él se obtiene menor cantidad de NO que partiendo del mercurio.

Para determinar el volumen de NO que ocuparán los 0,029 moles de NO que se obtienen, se debe tener en cuenta que se va a recoger sobre agua. Por lo tanto en el recipiente de recogida se tendrá una mezcla de NO y vapor de agua a 25 ºC.

$P_{NO}V = n_{NO}RT$ Sabiendo que : $P_{NO} = P_T - P_{v,H_2O}$

$(P_T - P_{v,H_2O}) \cdot V = n_{NO}RT$

$$\left[(732 - 23,76)\,\text{mm Hg} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}}\right] \cdot V = 0,029\,\text{mol} \cdot 0,082\,\frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} \cdot 298\,\text{K}$$

$V = 0,76$ L de NO

b) Para calcular el volumen mínimo de disolución de ácido sulfúrico que sería necesario emplear existen diversas posibilidades. Una de ellas es partir del reactivo limitante.

$$5,0\,\text{g mineral}\,KNO_3 \cdot \frac{65\,\text{g}\,KNO_3}{100\,\text{g mineral}\,KNO_3} \cdot \frac{1\,\text{mol}\,KNO_3}{101,1\,\text{g}\,KNO_3} \cdot \frac{4\,\text{mol}\,H_2SO_4}{2\,\text{mol}\,KNO_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{98\,\text{g}\,H_2SO_4}{1\,\text{mol}\,H_2SO_4} \cdot \frac{100\,\text{g dis.}\,H_2SO_4}{90\,\text{g}\,H_2SO_4} \cdot \frac{1\,\text{mL dis.}\,H_2SO_4}{1,18\,\text{g dis.}\,H_2SO_4} = 5,9\,\text{mL dis.}\,H_2SO_4$$

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Ese mismo cálculo se puede realizar partiendo de los moles de NO producidos.

$$0,029\,\text{mol NO} \cdot \frac{4\,\text{mol}\,H_2SO_4}{2\,\text{mol NO}} \cdot \frac{98\,\text{g}\,H_2SO_4}{1\,\text{mol}\,H_2SO_4} \cdot \frac{100\,\text{g dis.}\,H_2SO_4}{90\,\text{g}\,H_2SO_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{1\,\text{mL dis.}\,H_2SO_4}{1,18\,\text{g dis.}\,H_2SO_4} \cdot \frac{100}{90} = \mathbf{5,9\,mL\,dis.\,H_2SO_4}$$

2.- Se introduce en un calorímetro (a P=cte), cuya capacidad calorífica es de 102 J/ºC, que contiene 220 g de agua a 21 ºC, una pieza de 55 g de un metal, precalentada a 78 ºC, alcanzando al final el sistema una temperatura de 23 ºC. Determinar el calor específico del metal.

Datos

$c_{e,H_2O} = 4,18$ J/g·ºC

Resolución

a) Primeramente se debe llevar a cabo un balance de calor. Hay que tener en cuenta que el calor desprendido por la pieza de metal es adsorbido por el agua introducida en el calorímetro y por el propio calorímetro.

$$-Q_{metal} = Q_{agua} + Q_{calorímetro}$$

Sustituyendo estos calores por las expresiones matemáticas que permiten su cáculo:

$$-m_{metal} \cdot c_{e,metal} \cdot \Delta T = m_{agua} \cdot c_{e,H_2O} \cdot \Delta T + C_{cal} \cdot \Delta T$$

Introduciendo los valores conocidos, queda como incógnita el calor específico del metal:

$$-55\,g \cdot c_{e,metal} \cdot (23-78)\,^oC = 220\,g \cdot 4,18\,\frac{J}{g\,^oC} \cdot (23-21)\,^oC + 102\,\frac{J}{^oC} \cdot (23-21)\,^oC$$

$$\mathbf{c_{e,metal} = 0,68\ \frac{J}{g\,^oC}}$$

3.- Se construye una pila en la cual uno de los electrodos está constituido por una chapa de oro metálico sumergido en una disolución acuosa que contiene iones Au^{3+} en concentración 0,01 M. El otro electrodo es Pt metálico sumergido en una disolución de iones Cr^{3+} y Cr^{2+} en concentraciones 0,0025 M y 0,055 M, respectivamente.

a) Dibujar el esquema de la pila indicando detalladamente todos los elementos y escribir los procesos parciales que tienen lugar en cada uno de los electrodos y el proceso global de la pila.

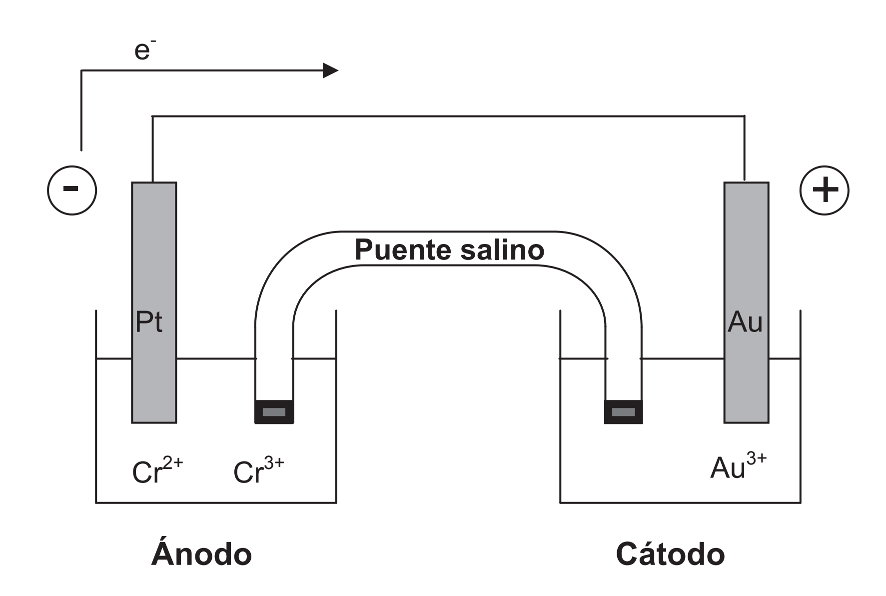
b) Calcular el potencial de la pila.

Datos:

$E^o(Au^{3+}/Au)$= 1,5 V; $E^o(Cr^{3+}/Cr^{2+})$= -0,41 V; F = 96500 C/mol e^-

Resolución

a) Primeramente se debe determinar qué semipila actúa como ánodo y cúal como cátodo. Para ello se deben analizar los potenciales estándar de reducción de ambas. La que tenga mayor potencial de reducción se reducirá y, por lo tanto, actuará como cátodo y viceversa. En este caso la semipila de oro será el cátodo y la de cromo el ánodo; por lo tanto, el esquema de la pila será el siguiente:



El esquema de la pila, también se puede indicar de la siguiente manera:

$$Pt(s)\left| Cr^{2+}\,(0,055\,M)\right| Cr^{3+}\,(0,0025\,M)\left|\,\right| Au^{3+}\,(0,01M)\left| Au\,(s)\right.$$

Los procesos que ocurren en la pila anterior serán:

Anódo (oxidación): $3\cdot(Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 1\ e^-)$

Cátodo (reducción): $Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au(s)$

Proceso global: $Au^{3+} + 3\ Cr^{2+} \rightarrow 3\ Cr^{3+} + Au(s)$

El agente oxidante es el reactivo que favorece la oxidación, es decir, el que se reduce, en este caso el Au^{+3} y el reductor es el que favorece la reducción oxidándose, es decir, el Cr^{+2}.

b) El potencial de la pila se calcula mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\log Q = (E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo}) - \frac{0,059}{n}\log\frac{\left[Cr^{3+}\right]^3}{\left[Cr^{2+}\right]^3\left[Au^{3+}\right]}$$

$$\mathbf{E} = (1,5+0,41)\ V - \frac{0,059}{3}\log\frac{0,0025^3}{0,055^3\cdot 0,01} = \mathbf{1,95\ V}$$

4.- a) La disolución obtenida al disolver 30 g de BaF_2 en 500 mL de agua congela a -1,4 ºC. Determinar el factor de van't Hoff (i) del BaF_2.

b) Calcular la presión osmótica (a 25 ºC) de la disolución preparada y la concentración de la misma expresada en % (en masa).

Datos:

Mmolar(g/mol): Ba-137,3; F-19,0; $K_f(H_2O)$= 1,86 ºC·kg/mol; $\rho(H_2O)$= 1 g/mL; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) Para el cálculo del factor de van't Hoff hay que plantear la expresión de la disminución del punto de congelación de una disolución respecto al disolvente puro, cuando el soluto es un electrolito:

$$T_f^o - T_f = i\cdot K_f\cdot m$$

$$\left[0-(-1,4)\right]\ ^oC = i\cdot 1,86\ ^oC\cdot kg/mol\cdot\frac{\left(\frac{30}{175,3}\right)mol\ BaF_2}{0,5\ kg\ H_2O} \quad\Rightarrow\quad \mathbf{i=2,2}$$

b) Para el cálculo de la presión osmótica de la disolución (Π) se aplica la siguiente expresión:

$$\Pi\cdot V = i\cdot n\cdot R\cdot T$$

$$\Pi \cdot 0,5\ \text{L} = 2,2 \cdot \left(\frac{30}{175,2}\right) \text{mol} \cdot 0,082\ \frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} \cdot 298\ \text{K} \qquad \mathbf{\Pi = 18,4\ \ atm}$$

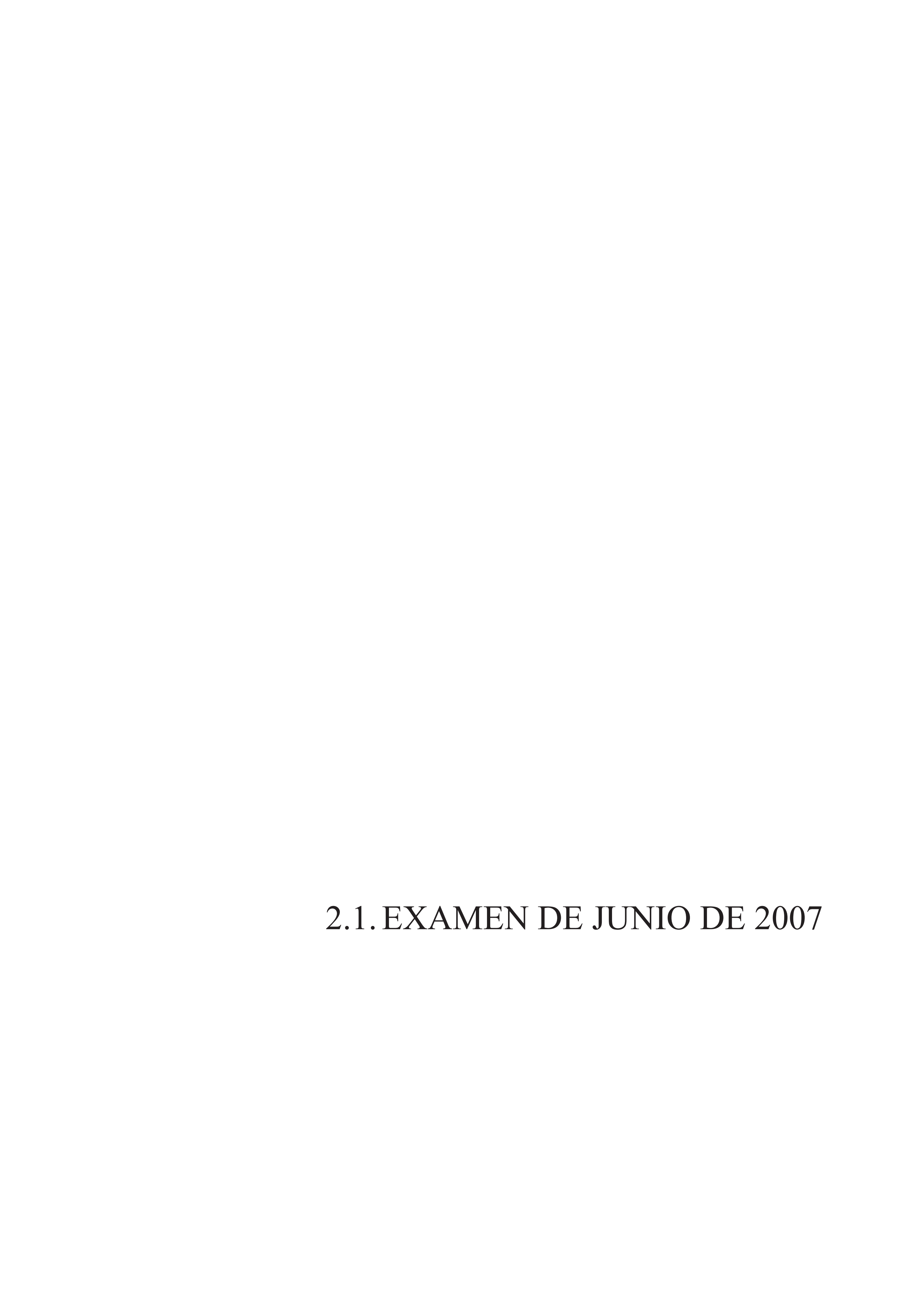
La concentración de la disolución de BaF_2 en porcentaje en masa;

$$\%\ \text{masa} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100$$

$$\%\ \text{masa} = \frac{30\ \text{g BaF}_2}{500\ \text{g H}_2\text{O} + 30\ \text{g BaF}_2} \cdot 100 = \mathbf{5,7\,\%\ \ masa\ de\ BaF_2}$$

CAPÍTULO 2

EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA II



2.1. EXAMEN DE JUNIO DE 2007

1. Completar el cuadro de abajo con las respuestas de los apartados a) y b).

a) Escribir la configuración electrónica del estado fundamental prevista por la regla de las diagonales para los elementos de número atómico:

A) 17; B) 14;

C) 28; D) 38.

b) Indicar el grupo y periodo de cada elemento.

c) Indicar cuál de estas especies son isoelectrónicas entre sí: O^{2-} (Z = 8), F^{-} (Z = 9), Li^{+} (Z = 3), Ne (Z = 2), Na^{+} (Z = 11)

d) Representar las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias:

HCl H_2S NH_3 CH_4

Elemento	Configuración electrónica	Grupo	Periodo
A			
B			
C			
D			

Resolución

a) Para escribir la configuración electrónica de cada elemento, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales. Siguiendo la regla de las diagonales (o diagrama de Moeller) se obtienen las configuraciones electrónicas:

$1s^2$
$2s^2$ $2p^6$
$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$
$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$
$5s^2$ $5p^6$ $5d^{10}$ $5f^{14}$ $5g^{18}$
$6s^2$ $6p^6$ $6d^{10}$ $6f^{14}$ $6g^{18}$ $6h^{22}$
$7s^2$ $7p^6$ $7d^{10}$ $7f^{14}$ $7g^{18}$ $7h^{22}$ $7i^{26}$
$8s^2$ $8p^6$ $8d^{10}$ $8f^{14}$ $8g^{18}$ $8h^{22}$ $8i^{26}$ $8j^{30}$

Elemento	Configuración electrónica
A	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
B	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$
C	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$
D	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2$

b) Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar:

• Grupo. El número expresado en números romanos viene dado por los electrones situados en el último nivel energético, y la letra, por el tipo de orbitales que se están completando;

• Periodo. Viene dado por el valor del número cuántico principal, n, más elevado de la configuración electrónica;

Elemento	Grupo	Periodo
A	VII A (Halógeno)	3º
B	IV A (Carbonoide)	3º
C	VIII B (Triadas)	4º
D	II A (Alcalinotérreo)	5º

c) Varias especies son isoelectrónicas, cuando tienen el mismo número de electrones. El número de electrones de un átomo (sin carga) nos lo da directamente su número atómico (Z); sin embargo, el número de electrones de un ión (catión con carga positiva o anión con carga negativa), viene dada por la suma entre el número atómico y la carga que presente, con el signo cambiado. De esta manera:

O^{2-} (Z = 8), n electrones = Z + 2 = 8 + 2 = 10 electrones

F^{-} (Z = 9), n electrones = Z + 1 = 9 + 1 = 10 electrones

Li^{+} (Z = 3), n electrones = Z - 1 = 3 - 1 = 2 electrones

Ne (Z = 2), n electrones = Z = 2 electrones

Na^{+} (Z = 11), n electrones = Z - 1 = 11 - 1 = 10 electrones

Por lo tanto O^{2-}, F^{-} y Na^{+} son especies isoelectrónicas con 10 electrones; y Li^{+} y Ne con 2 electrones.

d) Para representar las estructuras de Lewis, el compuesto debe ser covalente y debe conocerse la configuración electrónica de los elementos que lo forman. Mediante las estructuras de Lewis se representan los electrones del último nivel energético, señalando aquellos pares de electrones compartidos para completar el último nivel energético de cada elemento.

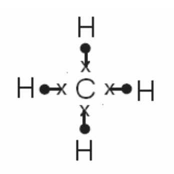
Todos los compuestos propuestos son covalentes, por lo que se puede representar su estructura de Lewis:

HCl: H (Z=1): $1s^1$ — 1 electrón en el último nivel
Cl (Z=17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ — 7 electrones en el último nivel

H_2S: S (Z=16): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$ — 6 electrones en el último nivel

NH_3: N (Z=7): $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ 5 electrones en el último nivel

CH_4: C (Z=6): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ 4 electrones en el último nivel



2.- a) Justificar al menos 3 propiedades de los metales mediante el modelo de bandas.

b) Definir aleación y tipos de aleaciones.

c) Nombrar y describir las etapas principales en metalurgia.

Resolución

a) El modelo de bandas supone que sus orbitales atómicos de valencia se superponen formando tantos orbitales moleculares como átomos se han aproximado. Dichos orbitales moleculares se caracterizan por presentar energías muy parecidas constituyendo lo que se denominan bandas de niveles energéticos. Se denomina banda de valencia (B.V.) a aquel nivel energético formado por los electrones de valencia de los orbitales atómicos.

Cuando inicialmente los orbitales atómicos se encuentran llenos, la banda de valencia que forman se encuentra también llena, y los electrones de dicha banda podrán saltar a la siguiente banda de energía completamente vacía (denominada banda de conducción, B.C.) dependiendo de la diferencia de energías entre ambas (Figura 2.1):

a) Si la diferencia de energía entre ellas es grande, se trata de un aislante.

b) Si esta diferencia es pequeña, la sustancia es semiconductora.

c) Si las bandas se superponen, la sustancia es conductora.

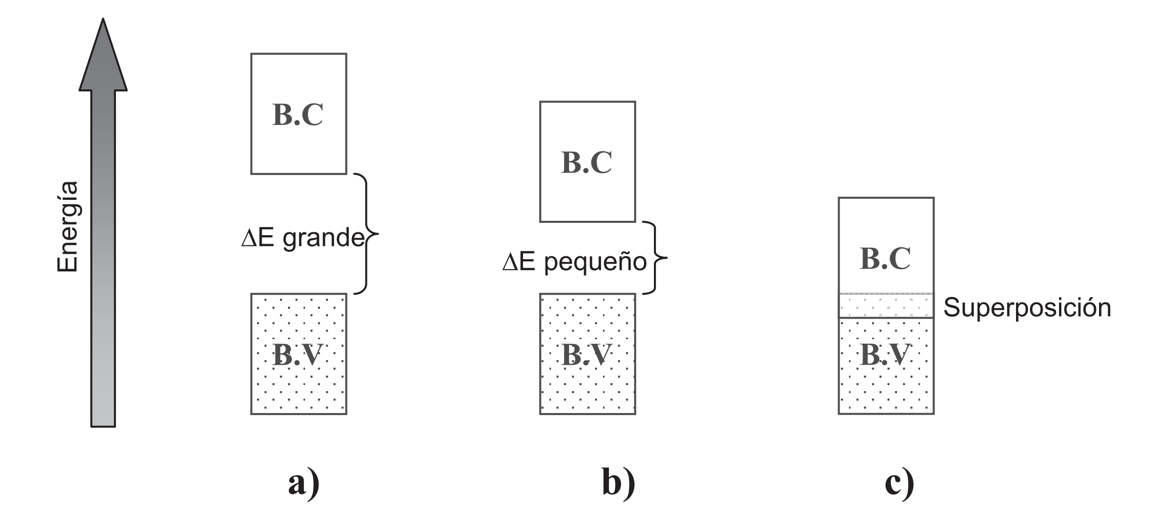


Figura 2.1. Bandas de energía en: a) un aislante; b) un semiconductor; c) un conductor.

Explicación de las propiedades de los metales mediante el modelo de bandas:

- ✓ La conductividad eléctrica de un metal disminuye cuando aumenta la temperatura debido a la agitación térmica de los iones metálicos aumentando así la probabilidad de choque entre iones y electrones libres y dificultando el movimiento de éstos últimos cuando se aplica un campo eléctrico.
- ✓ La conductividad de un semiconductor aumenta cuando aumenta la temperatura al favorecerse la promoción de los electrones desde la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía. De esta manera se favorece la conductividad eléctrica.
- ✓ La conductividad térmica de los metales: con el calor, los electrones pueden pasar desde la banda de valencia a la banda de conducción, y cuando regresan a la banda de valencia liberan calor generando la conducción térmica.
- ✓ Brillo, apariencia lustrosa. Los electrones móviles pueden absorber energía radiante y saltar al nivel de mayor energía. Al descender a niveles inferiores emiten fotones de luz visible.

b) Una aleación es una mezcla sólida homogénea de dos o más metales, o de uno o más metales con uno o más elementos no metálicos. Se pueden diferenciar varios tipos de aleaciones en función de los componentes o en función de la mezcla:

Tipos de aleaciones en función de los componentes:

1) Aleaciones férreas, en las que el hierro es el componente principal. Si el contenido en carbono es inferior al 2% se denominan aceros y si es mayor al 2% fundiciones.

2) Aleaciones no férreas, en las que el hierro no es el componente principal. Por ejemplo el bronce, una aleación formada por cobre y zinc; el latón, formada por cobre, estaño y zinc; el amalgama, en la que el componente principal es el mercurio.

Tipos de aleaciones en función de la mezcla:

1) Mezclas simples. Son aleaciones heterogéneas en las que los metales que forman la aleación son insolubles entre sí, por lo que están formadas por microcristales de los componentes. Por ejemplo, la aleación formada por estaño y plomo.

2) Disoluciones sólidas. Son aleaciones homogéneas en las que los metales que forman la aleación son solubles entre sí, por lo que están formadas por cristales binarios. Son aleaciones de metales que tienen propiedades químicas y volúmenes atómicos similares. Por ejemplo, las aleaciones formadas por oro y plata, oro y cobre, cromo y níquel.

3) Las aleaciones intersticiales son aquellas en las que átomos de elementos de pequeño volumen atómico (por ejemplo, berilio, carbono, nitrógeno) llenan los huecos de la red metálica cristalina. Por ejemplo, la aleación en la que el carbono llena los huecos de la red metálica del hierro.

c) La industria metalúrgica comprende el conjunto de procesos y actividades que partiendo del mineral original que contiene el metal, lo transforman en los productos para su comercialización y uso. A continuación se describen las etapas que comprende la metalurgia:

1) Preparación del mineral. Consiste en separar la ganga de la mena, es decir, la fracción sin valor económico de la fracción que contiene el metal. Para ello se utilizan métodos como la separación magnética o la flotación.

2) Pretratamiento. Consiste en transformar los compuestos metálicos en otros cuya reducción sea más sencilla, normalmente en óxidos metálicos:

- Calcinación mediante el calentamiento de los carbonatos o hidróxidos metálicos. Por ejemplo:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Mg(OH)_2(s) \rightarrow MgO(s) + H_2O(g)$$

- Tostación, mediante el calentamiento de los sulfuros metálicos en presencia de oxígeno. Por ejemplo:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

3) Preparación del metal mediante su reducción, ya que normalmente los metales se encuentran oxidados. Sólo unos pocos metales nobles, por ejemplo el mercurio, plata, platino y oro, se encuentran libres. La reducción se lleva a cabo mediante alguno de los siguientes procesos:

- Reducción química:

  - Con coque o monóxido de carbono a elevadas temperaturas. Por ejemplo:

$$SnO_2(s) + 2\ C(s) \rightarrow Sn(l) + 2\ CO(g)$$

  - Con un metal más electropositivo que el que se desea obtener. Por ejemplo:

$$Cr_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ Cr(l) + Al_2O_3(s)$$

- Reducción electrolítica, para metales muy electropositivos. Por ejemplo, la reducción electrolítica del cloruro sódico fundido para la obtención de sodio:

$$2\ NaCl(l) \rightarrow 2\ Na(l),\ \text{cátodo} + Cl_2(g),\ \text{ánodo}$$

4) Refino. Consiste en eliminar las impurezas que pueda contener el metal mediante diferentes procedimientos:

- Destilación cuando el metal es más volátil que las impurezas. Por ejemplo para el refino de mercurio, magnesio o zinc.
- Electrolisis. El ánodo es el metal a refinar y el cátodo el metal puro, ambos sumergidos en una disolución electrolítica del metal de interés. Metales como el cobre, plata u oro se refinan mediante procesos electrolíticos.
- Refino por zonas. En este método una varilla metálica con impurezas pasa a través de una espiral eléctrica que la funde. Las impurezas se disuelven en el metal fundido, y a medida que emerge la varilla de la espiral eléctrica y se enfría, cristaliza el metal puro, dejando así las impurezas en la porción de varilla fundida que permanece en el interior

de la espiral. Este método se utiliza para obtener metales de elevada pureza.

5) Fabricación de aleaciones, una vez obtenidos los metales puros, en el caso en el que se desee mejorar algunas propiedades.

3.- a) Describe las condiciones en el proceso de producción del amoniaco. ¿Qué nombre recibe dicho proceso?

b) Nombra al menos dos estructuras cristalinas (alótropos) del carbono y explica sus propiedades.

c) Propiedades y aplicaciones del CO y CO_2. Efecto invernadero.

Resolución

a) La producción industrial de amoniaco suele llevarse a cabo mediante el proceso Haber-Bosch. Consiste en la reacción ente el hidrógeno y el nitrógeno, ambos en fase gaseosa:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrow 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H^o = -92{,}2\ kJ/mol$$

Las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción son las siguientes:

- Temperatura: 400-500 ºC. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de reacción. No obstante, según el principio de Le Châtelier, al aumentar la temperatura la reacción tiende al lado endotérmico consumiendo amoniaco; por lo que se debe trabajar a temperaturas intermedias.
- Presión: 500-1.000 atm. Al aumentar la presión, según el principio de Le Châtelier, la reacción tiende hacia el lado en el que el número de moles gaseosos es menor para producir amoniaco; por lo que se trabaja a presión elevada.
- La reacción es muy lenta. Para acelerar la reacción se utiliza polvo de magnetita, Fe_3O_4, como catalizador.

b) La alotropía es la propiedad de algunos elementos químicos de permanecer en estado estable en más de una forma cristalina dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentre.

En el caso del carbono, existen dos formas cristalinas principales: el grafito y el diamante.

La estructura del grafito consta de capas de átomos de carbono dispuestos en hexágonos, de modo que cada átomo de carbono está rodeado de otros 3 dentro de la misma capa. Dicha estructura explica las propiedades características del grafito: opaco, de color gris-negro con brillo metálico, densidad de 2,23 g/cm^3, refractario y muy blando (dureza de 1 ó 2 en la escala Mohs). En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad de la electricidad baja que aumenta con la temperatura, comportándose como un semiconductor. A lo largo de las capas la conductividad es mayor y aumenta proporcionalmente a la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

El diamante es una de las sustancias más duras que se conocen (dureza de 10 en la escala Mohs). Es incoloro o amarillento, transparente, no conduce la electricidad, y es más denso que el grafito (3,53 g\cm^3). Estas propiedades corresponden a su estructura: una red de átomos distribuidos en forma de tetraedro, separados de sus átomos vecinos. En esta estructura se presentan enlaces muy fuertes sin que haya electrones débilmente retenidos.

c) El dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO) son productos de la combustión completa e incompleta respectivamente; cuando se queman combustibles que contienen carbono, como por ejemplo el carbón, los combustibles derivados del petróleo, o el gas natural.

El CO es un gas incoloro e inodoro, combustible e insoluble en agua. Es tóxico, ya que reacciona con la hemoglobina de la sangre para dar carboxihemoglobina, que impide el transporte de oxígeno a las células. Si el CO es inhalado en bajas cantidades, puede producir dolores de cabeza y mareos. Si es inhalado en cantidades elevadas puede producir incluso la muerte.

El CO puede utilizarse para la reducción del hierro en los altos hornos. El gas de síntesis, formado por CO y H_2, se utiliza para la preparación de muchas sustancias orgánicas.

El CO_2 es un gas incoloro, inodoro e inocuo, de gran importancia en los ciclos de respiración de los seres animales y en la fotosíntesis de los vegetales. Se utiliza para la carbonatación de bebidas, como agente extintor y como refrigerante, ya que a -87 ºC se sublima para formar el hielo seco.

El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, ya que retiene parte de la radiación infrarroja que debería liberarse al espacio en forma de calor. Los gases de efecto invernadero son necesarios para mantener la temperatura de la superficie terrestre, pero concentraciones elevadas en la atmósfera provocan un aumento en la misma; tal y como ha ocurrido en el pasado siglo debido al incremento del uso de combustibles fósiles. Aunque el aumento de la temperatura promedio de la superficie terrestre ha sido ligero, sus consecuencias son graves. Por ejemplo: el número de glaciares ha disminuido, se ha fundido parte del hielo de los polos, ha aumentado el nivel de agua en los océanos, se ha producido un incremento de los fenómenos meteorológicos extremos (aumento de sequías en unas zonas e inundaciones en otras, mayor frecuencia de precipitaciones torrenciales y olas de calor), etc. Para reducir la concentración de CO_2 en la atmósfera, es necesario reducir el consumo de combustibles fósiles, mediante el uso racional de los recursos energéticos.

4.- a) Formular los siguientes compuestos.

2-butanol

2-cloro-2-buteno

2-hexeno

4-metil-2-hexino

2,3-dicloro-2-buteno

ácido 2-pentenodioico

b) En el caso de que los compuestos del apartado a) posean isómeros geométricos u ópticos, escribir sus fórmulas indicando el tipo de isomería. Razonarlo.

c) Describir y explicar la hibridación del átomo de C en las siguientes moléculas:

$CH_3–CH_3$ $CH_2=CH_2$ $CH≡CH$

d) Razonar qué tipo de ruptura e intermedios de reacción se obtendrían en la ruptura del etano, ¿y del cloroetano? Indicar, así mismo las características fundamentales de dichos intermedios.

Resolución

a)

2-butanol $CH_3–CH–CH_2–CH_3$ (con OH en el C-2)

$$\begin{array}{l} CH_3–CH–CH_2–CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; OH \end{array}$$

2-cloro-2-buteno

$$\begin{array}{l} CH_3–C{=}CH–CH_3 \\ \quad\quad\; | \\ \quad\quad Cl \end{array}$$

2-hexeno $CH_3–CH{=}CH–CH_2–CH_2–CH_3$

4-metil-2-hexino

$$\begin{array}{l} CH_3–C{\equiv}C–CH–CH_2–CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\;\; CH_3 \end{array}$$

2,3-dicloro-2-buteno

$$\begin{array}{l} CH_3–C{=}C–CH_3 \\ \quad\quad\; |\quad | \\ \quad\quad Cl\; Cl \end{array}$$

ácido 2-pentenodioico $HOOC–CH{=}CH–CH_2–COOH$

b) De los compuestos anteriores, son los alquenos los que pueden presentar isomería geométrica. Para ello, los dos átomos ó sustituyentes de cada átomo de carbono que forma el doble enlace deben ser diferentes.

Si imaginamos un plano que pase por el doble enlace y que sea perpendicular al papel, se encuentran dos situaciones de las posiciones relativas de los átomos ó sustituyentes unidos a cada átomo de carbono del doble enlace:

- en la misma parte del espacio dividida por el plano: isómero *cis*;
- en diferente parte del espacio dividida por el plano: isómero *trans*.

Por otro lado, la isomería óptica se da siempre que encontramos uno o más centros quirales que se caracterizan por tener los cuatro sustituyentes diferentes entre sí, mostrando por tanto isomería óptica. Los centros quirales se marcan con un asterisco.

A continuación se estudiará la isomería de cada uno de los compuestos del enunciado:

2-butanol $CH_3–C^*HOH–CH_2–CH_3$ Isomería óptica

$$CH_3–\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C^*}}–CH_2–CH_3$$

2-cloro-2-buteno $CH_3–\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}=CH–CH_3$ Isomería geométrica

CH_3 CH_3	CH_3 H
C=C	C=C
Cl H	Cl CH_3
isómero cis	isómero trans

2-hexeno $CH_3–CH=CH–CH_2– CH_2–CH_3$ Isomería geométrica

H H	CH_3 H
C=C	C=C
CH_3 $CH_2–CH_2–CH_3$	H $CH_2–CH_2–CH_3$
isómero cis	isómero trans

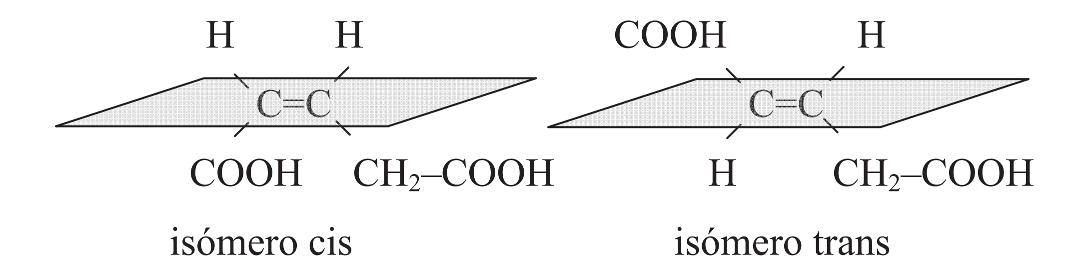
4-metil-2-hexino $CH_3–C≡C–\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C^*}H–CH_2–CH_3$ Isomería óptica

$$CH_3–C≡C–\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C^*}}–CH_2–CH_3$$

2,3-dicloro-2-buteno $CH_3–\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}=\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}–CH_3$ Isomería geométrica

Cl Cl	Cl CH_3
C=C	C=C
CH_3 CH_3	CH_3 Cl
isómero cis	isómero trans

ácido 2-pentenodioico $HOOC–CH=CH–CH_2–COOH$ Isomería geométrica



isómero cis isómero trans

c) Las moléculas de etano, eteno y etino están formadas por dos átomos de carbono unidos mediante enlace simple, doble y triple respectivamente. Todas son moléculas simétricas, por lo que la hibridación que presentan sus dos átomos de carbono es la misma. La configuración electrónica del carbono (Z=6) es $1s^2 2s^2 2p^2$, pero con un pequeño aporte energético ocurre la promoción del electrón del orbital 2s a $2p_z$:

↑↓	↑	↑	
↑	↑	↑	↑
2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$

La configuración electrónica del hidrógeno es H (Z=1): $1s^1$

- Etano: $CH_3–CH_3$, hibridación sp^3.

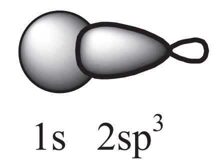
El orbital atómico 2s se combina con 3 orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, para dar 4 orbitales híbridos $2sp^3$, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

2s + $2p_x$ + $2p_y$ + $2p_z$ = $2sp^3$ + $2sp^3$ + $2sp^3$ + $2sp^3$

El enlace simple C–C es tipo σ al solaparse frontalmente dos orbitales híbridos $2sp^3$:

$2sp^3$ $2sp^3$

Los 3 enlaces simples C–H de cada átomo de carbono son tipo σ al solaparse un orbital híbrido $2sp^3$ con el orbital atómico 1s del hidrógeno:



• Eteno: $CH_2=CH_2$, hibridación sp^2.

El orbital atómico 2s se combina con 2 orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ para dar 3 orbitales híbridos $2sp^2$, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

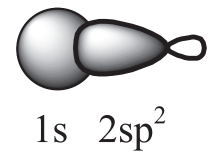
+ + = + +

2s $2p_x$ $2p_y$ $2sp^2$ $2sp^2$ $2sp^2$

El enlace doble C=C está formado por un enlace σ al solaparse frontalmente dos orbitales híbridos $2sp^2$ y un enlace π, al solaparse lateralmente los orbitales atómicos $2p_z$ del carbono:



Los 2 enlaces simples C–H de cada átomo de carbono son tipo σ al solaparse un orbital híbrido $2sp^2$ con el orbital atómico1s del hidrógeno:



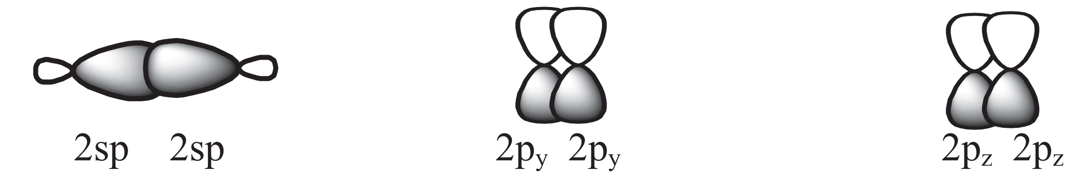
• Etino: CH≡CH, hibridación sp.

El orbital atómico 2s se combina con un orbital atómico $2p_x$ para dar 2 orbitales híbridos 2sp, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

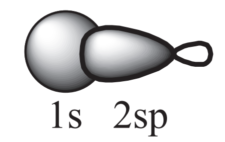
+ = +

2s $2p_x$ 2sp 2sp

El enlace triple C≡C está formado por un enlace σ al solaparse frontalmente dos orbitales híbridos 2sp y dos enlaces π, al solaparse lateralmente los orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$:



El enlace simple C–H de cada átomo de carbono es tipo σ al solaparse frontalmente un orbital híbrido 2sp con el orbital atómico 1s del hidrógeno:



d) En el caso de la ruptura del enlace C-C del etano (CH_3–CH_3), al tratarse de un enlace no polarizado, sería una ruptura homolítica, de manera que cada uno de los carbonos se queda con uno de los electrones que formaban el enlace. Consecuentemente, los intermedios de reacción serían dos radicales libres metilo equivalentes entre sí: $CH_3^{\bullet}$

Sin embargo, el enlace C-C del cloroetano (CH_3–CH_2Cl) se encuentra polarizado debido a la diferencia de electronegatividades entre el cloro y el resto de átomos. Por este motivo, en el momento de la ruptura del enlace C-C, el átomo de carbono directamente unido al cloro, se quedará con los dos electrones del enlace C-C formándose un carbanión, mientras que la otra parte de la molécula se quedará con carga positiva (carbocatión). Por tanto los dos intermedios de la reacción serán: $ClCH_2^-$ y CH_3^+.

5.- Completar las siguientes reacciones indicando el nombre de las reacciones que tienen lugar, además de nombrar todos los compuestos e indicando, si procede, el producto mayoritario:

a) 3-metil-2-penteno + Cl_2

b) 3-metil-2-penteno + H_2O

c) 3-metil-2-penteno + $KMnO_4$ (T ambiente)

d) 3-metil-2-penteno + O_3

e) 4-metil-2-pentino + H_2O

f) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso)

Resolución

a) 3-metil-2-penteno + Cl_2 → 2,3-dicloro-3-metilpentano

$$CH_3\text{–}CH\text{=}\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3\text{–}\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}\text{–}\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

Es una reacción de adición, una cloración, en la que cada átomo de cloro se adiciona a uno de los átomos de carbono del enlace doble.

b) 3-metil-2-penteno + H_2O $\xrightarrow{1}$ 3-metil-3-pentanol

$$CH_3\text{–}CH\text{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3\text{–}\underset{H}{\underset{|}{CH}}\text{–}\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

3-metil-2-penteno + H_2O $\xrightarrow{2}$ 3-metil-2-pentanol

$$CH_3\text{–}CH\text{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3\text{–}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\text{–}\underset{H}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que la molécula de agua se adiciona al alqueno. Según la regla de Markovnikov el hidrógeno tiende a unirse al carbono menos sustituido, por lo que el producto principal de la reacción es el 3-metil-3-pentanol.

c) 3-metil-2-penteno + $KMnO_4$ $\xrightarrow{\text{T ambiente}}$ 3-metil-2,3-pentanodiol

$$CH_3{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{\text{T ambiente}} CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con permanganato potásico a temperatura ambiente, para dar un diol.

d) 3-metil-2-penteno + O_3 → etanal + butanona

$$CH_3{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con ozono, en la que la molécula se rompe por el enlace doble para dar un aldehído y una cetona.

e) 4-metil-2-pentino+H_2O $\xrightarrow{1}$ 4-metil-2-penten-3-ol → 2-metil-3-cetona

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3 \leftrightarrow$$

$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3$$

4-metil-2-pentino + H_2O $\xrightarrow{2}$ 4-metil-2-penten-2-ol ↔ 4-metil-2-cetona

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}{=}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H{-}CH_3 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_3\text{–}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que se adiciona una sola molécula de agua al alquino. En primer lugar se forma un enol intermedio que se tautomeriza rápidamente para dar lugar a una cetona. En este caso, el alquino no es simétrico y se obtienen dos cetonas en proporción similar.

f) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso) $\longrightarrow$ 2,2-dicloro-4-metilpentano (1.1)

+ 1,2-dicloro-4-metilpentano (1.2, 2.1) + 1,1-dicloro-4-metilpentano (2.2)

$$CH{\equiv}C\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3 \quad + HCl\ (\text{exceso})$$

$$\xrightarrow{1} CH_2{=}CCl\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3 \xrightarrow{1.1} CH_3\text{–}CCl_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

$$\xrightarrow{1.2} CH_2Cl\text{–}CHCl\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

$$\xrightarrow{2} CHCl{=}CH\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3 \xrightarrow{2.1} CH_2Cl\text{–}CHCl\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

$$\xrightarrow{2.2} CHCl_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{–}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidrocloración, en la que se adiciona cloruro de hidrógeno en dos etapas: primero para convertir el triple enlace carbono-carbono en un doble enlace, y posteriormente para convertir este doble enlace en uno simple. Según la regla de Markovnikov, el hidrógeno se une al átomo de carbono menos sustituido, por lo que el producto mayoritario es 2,2-dicloro-4-metilpentano. No obstante, se han indicado los otros dos posibles productos.

6.- Sintetizar los siguientes compuestos nombrando cada reacción que tiene lugar:

a) 3-metilheptano a partir de butano.

b) 2-pentino a partir de 1-butino.

Resolución:

a) La síntesis de 3-metilheptano a partir de butano implica una ampliación de la cadena mediante la síntesis de Wurtz.

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 \Rightarrow CH_3–CH_2–{}^*\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–{}^*CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$$

La ampliación de cadena debe ocurrir al unirse los dos átomos de carbono señalados, uno secundario y otro terciario; primario y secundario respectivamente en su origen. En la primera etapa se deben obtener los compuestos halogenados. En este caso se debe clorar el butano, ya que el cloro ataca a los átomos de carbono primarios y secundarios, para obtener el 2-clorobutano y el 1-clorobutano:

$$2\ CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3–CH_2–CH\mathbf{Cl}–CH_3 + CH_3–CH_2–CH_2–CH_2\mathbf{Cl}$$

En la segunda etapa se lleva a cabo la síntesis de Wurtz: se hacen reaccionar los dos productos obtenidos con sodio metálico, para obtener 3-metilheptano, además de cloruro sódico:

$$CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\mathbf{Cl} + \mathbf{Cl}CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 + 2\ Na \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 + 2\ NaCl$$

b) La síntesis de 2-pentino a partir de 1-butino implica únicamente una ampliación de cadena del alquino en un átomo de carbono:

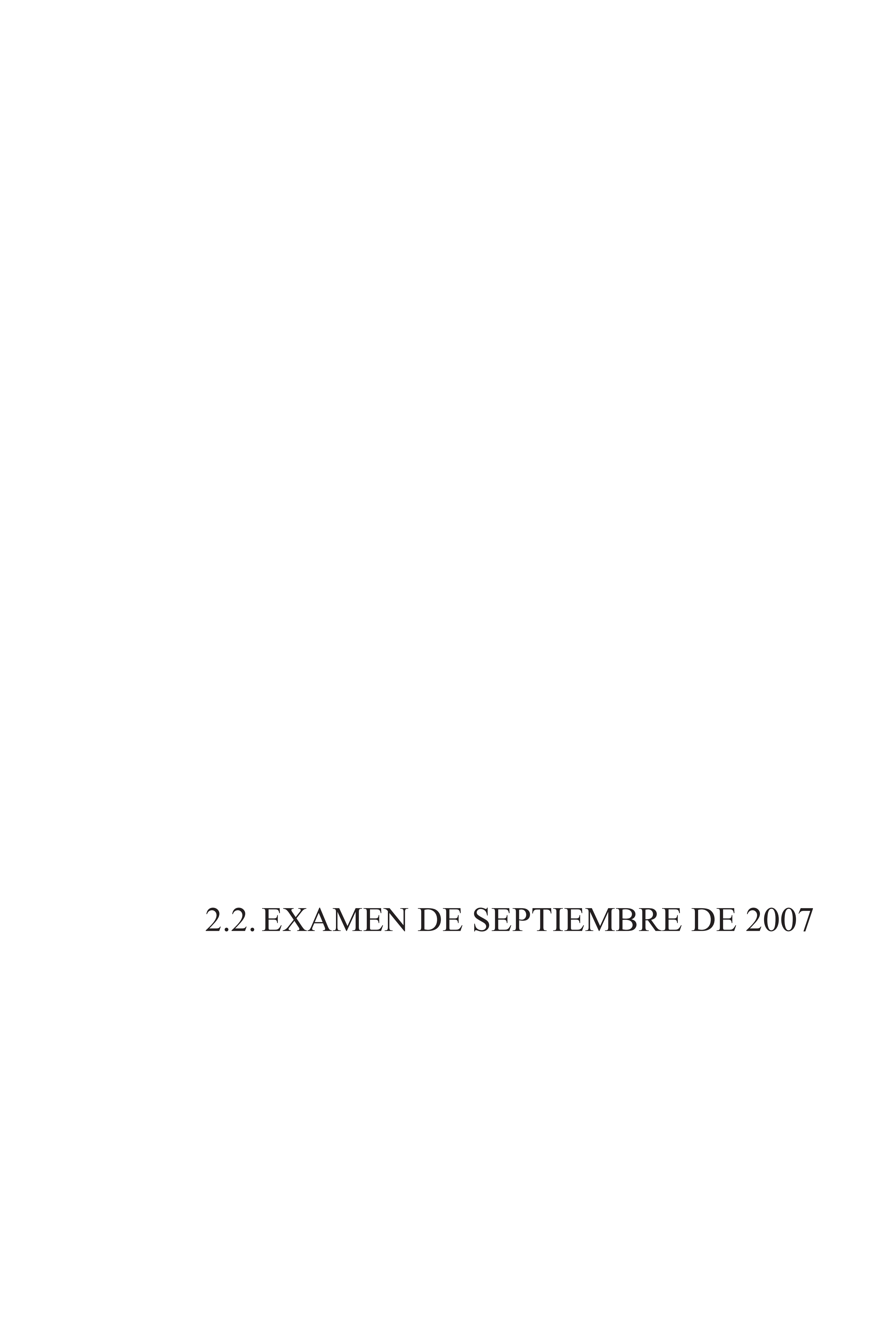
$$CH_3–CH_2–C≡CH \Rightarrow CH_3–C≡C–CH_2–CH_3$$

Dado que la ampliación de cadena se da por el carbono terminal, y teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno, se hace reaccionar el 1-butino con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^+), que se une al carbono terminal. Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH_3–CH_2–C≡CH + NaCl \rightarrow CH_3–CH_2–C≡CNa + HCl$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica con un compuesto halogenado que contenga un solo átomo de carbono (cloro metano, por ejemplo), para dar un alquino (2-pentino) y una sal inorgánica (cloruro sódico):

$$CH_3–CH_2–C≡C\mathbf{Na} + \mathbf{Cl}CH_3 \rightarrow CH_3–CH_2–C≡C–CH_3 + NaCl$$



2.2. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2007

1.- Los números atómicos de los elementos A, B y C son: 38, 35 y 18, respectivamente.

a) Situarlos en la tabla periódica (grupo, periodo) e indicar tipo de elemento (representativo, metal...).

b) Según su configuración electrónica, ¿qué iones cabría esperar de cada uno de dichos elementos?

c) ¿Qué tipo de enlace daría lugar: A con A, A con B y A con C?

d) Suponiendo las siguientes sustancias: hierro, oxígeno, cloruro sódico y argón, indicar para cada una de ellas:

1. Tipo de enlace predominante.
2. Punto de fusión.
3. Conductividad eléctrica.

Resolución

a) Para escribir la configuración electrónica de cada elemento, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller (véase problema 1 del examen de junio de 2007).

Elemento	**Configuración electrónica**
A	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2$
B	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
C	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar el grupo y periodo. Además el enunciado pide indicar el tipo de elemento

representativo, de transición o de transición interna) y el carácter metálico (véase problema 1 del examen de junio de 2007).

Elemento	**Grupo**	**Periodo**	**Tipo elemento**	**Metal / No metal**
A	II A (Alcalinotérreo)	5º	Representativo	Metal
B	VII A (Halógeno)	4º	Representativo	No metal
C	VIII A ó 0 (Gas Noble)	3º	Representativo	Inerte (No metal)

b) Los iones se forman a partir del átomo de un elemento eléctricamente neutro, mediante la pérdida o ganancia de electrones, para lograr una configuración electrónica más estable que la inicial:

- El elemento A pierde dos electrones para dar el catión A^{2+}.
- Al elemento B le falta un único electrón para completar su último nivel energético, por lo que su tendencia es ganar un electrón para dar el anión B^-.
- El elemento C tiene su último nivel energético completo, es un gas noble y su configuración electrónica es estable, por lo que no forma iones.

c) El elemento A tiene dos electrones en su último nivel energético.

- A puede combinarse consigo mismo mediante el enlace metálico.
- Si A se combina con B, la diferencia de electronegatividad es suficiente para que A ceda dos electrones a dos átomos de B y se formen los iones A^{2+} y B^-, para dar el compuesto AB_2 mediante el enlace iónico.
- A no puede combinarse con C porque este último es un gas noble y su configuración electrónica es estable.

d) El tipo de enlace predominante en cada sustancia, determina la temperatura de fusión y la conductividad eléctrica.

- El enlace predominante en el hierro es el metálico. Su punto de fusión y su conductividad son elevadas.
- Oxígeno. Dos átomos de oxígeno se unen mediante el enlace covalente para dar la molécula O_2. A su vez, las moléculas de O_2 son apolares, de

manera que las fuerzas entre ellas son fuerzas Van der Waals tipo London.

- El punto de fusión del oxígeno es bajo,

- Su conductividad eléctrica es baja, ya que en el enlace covalente los electrones son compartidos.

- NaCl. La diferencia de electronegatividad entre el sodio y el cloro es suficiente para que el sodio ceda un electrón al átomo de cloro para formar los iones Na^+ y Cl^- que se unen mediante el enlace iónico.

  - El punto de fusión del NaCl es elevado,

  - La conductividad eléctrica del NaCl disuelto o fundido es elevada, y baja en estado sólido.

- El argón se une mediante fuerzas Van der Waals. Por lo tanto, su punto de fusión y su conductividad eléctrica son bajas.

2.-a) Describir el objetivo de realizar un pretratamiento en metalurgia, así como los métodos más habituales.

b) Explicar el proceso de obtención del hierro en un alto horno.

c) Describir la diferencia entre dureza temporal y permanente, y los métodos para reducirla.

Resolución

a) La industria metalúrgica comprende el conjunto de procesos y actividades que partiendo del mineral original que contiene el metal, lo transforman en los productos para su comercialización y uso. Dentro de estas etapas, el pretratamiento consiste en transformar los compuestos metálicos en otros cuya posterior reducción sea más sencilla, normalmente en óxidos metálicos. Los dos métodos más empleados son:

- Calcinación, mediante el calentamiento de los carbonatos o hidróxidos metálicos. Por ejemplo:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Mg(OH)_2(s) \rightarrow MgO(s) + H_2O(g)$$

- Tostación, mediante el calentamiento de los sulfuros metálicos en presencia de oxígeno. Por ejemplo:

$$2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$$

b) El hierro se encuentra en la naturaleza oxidado, como ion ferroso Fe^{2+}, o ion férrico Fe^{3+}, formando parte de óxidos o sales. El hierro se obtiene en los altos hornos, donde se utilizan mineral de hierro, coque y piedra caliza como materias primas, que se introducen por la parte superior del horno. Por la parte inferior del horno se introduce aire caliente, que asciende reaccionando con la carga sólida descendente. Las reacciones que se dan son las siguientes:

1) Formación del monóxido de carbono en la parte inferior del horno. El aire caliente ascendente reacciona con el carbono que contiene el coque, para dar dióxido de carbono, que al entrar en contacto con el carbono que contiene el coque se reduce para producir monóxido de carbono:

$$C(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$$

$$CO_2\,(g) + C(s) \rightarrow 2\ CO(g)$$

Reacción global: $2\ C\ (s) + O_2\,(g) \rightarrow 2\ CO\,(g)$

2) Reducción de los óxidos de hierro en la parte media del horno, con el monóxido de carbono que asciende debido al calor desprendido en la reacción anterior:

$$3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g)$$

$$FeO(s) + CO(g) \rightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

Tras estas reacciones de reducción que ocurren a una temperatura de entre 400 y 700 ºC, se obtiene hierro fundido en la parte inferior del alto horno.

3) Eliminación de las impurezas en la parte inferior del horno. La mayor parte de las impurezas que contiene el hierro obtenido, se eliminan mediante la adición de piedra caliza, que se descompone a las elevadas temperaturas del alto horno:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

El óxido de calcio, oxida las impurezas que contiene el hierro, sobre todo sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3); en la parte inferior del horno:

$$CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow CaSiO_3(l)$$

$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$

De esta forma, estos productos de las dos últimas reacciones forman la llamada escoria de menor densidad que el hierro fundido (denominado arrabio) y que por tanto, que flota sobre el mismo. La escoria se extrae del alto horno en su nivel de flotación y el arrabio por la parte inferior.

En la parte superior del horno se recoge el gas de alto horno. Sus componentes mayoritarios son inertes: dióxido de carbono y nitrógeno. Su calor puede aprovecharse para precalentar el aire que se introduce por la parte inferior del alto horno.

En la Figura 2.2 se muestra un esquema del alto horno, en el que la carga sólida desciende y los gases calientes suben.

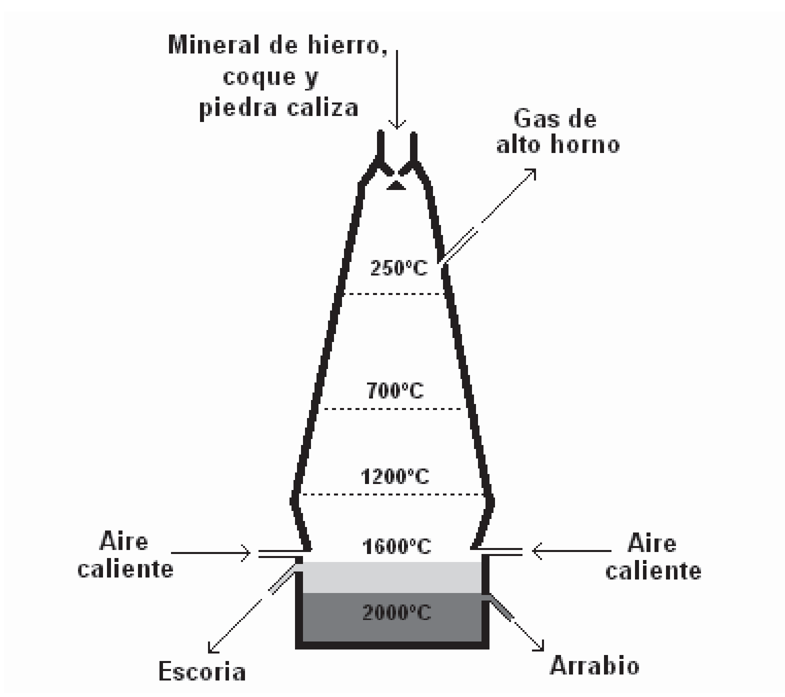


Figura 2.2. Esquema y temperaturas de un alto horno para la obtención de hierro

c) La dureza es la cantidad de sales inorgánicas del agua, debida sobre todo a aquellas que contienen calcio o magnesio. La dureza temporal y la dureza

permanente se diferencian en los aniones que se encuentran unidos a los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}:

La **dureza temporal** se debe a las sales de calcio o magnesio que contienen los aniones carbonato (CO_3^{2-}) o bicarbonato (HCO_3^-). Para eliminar la dureza temporal es suficiente con hervir el agua, de manera que el carbonato cálcico o magnésico precipita, y puede separarse por filtración:

$$Ca^{2+}(ac) + 2\ HCO_3^-(ac) \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

La **dureza permanente** se debe a las sales de calcio o magnesio que contienen aniones diferentes al carbonato o bicarbonato, por ejemplo cloruro (Cl^-) o sulfato (SO_4^{2-}). Para eliminar la dureza permanente se utilizan dos tipos de resinas de intercambio iónico:

- Resinas de intercambio catiónico, en las que los cationes se intercambian por iones hidrógeno:

$$2\ R\text{-}H^+ + Ca^{2+} \rightleftarrows R_2\text{-}SO_4^{2+} + 2\ H^+$$

Estas resinas se regeneran haciendo pasar una disolución ácida.

- Resinas de intercambio aniónico, en las que los aniones se intercambian por iones hidroxilo:

$$2\ R\text{-}OH^- + SO_4^{2-} \rightleftarrows R_2\text{-}SO_4^{2-} + 2\ OH^-$$

Estas resinas se regeneran haciendo pasar una disolución básica.

Para eliminar la dureza permanente, suelen utilizarse estos dos tipos de resinas, de manera que al combinarse los iones H^+ y OH^- dan una molécula de agua.
Las resinas de intercambio iónico pueden utilizarse también para eliminar la dureza temporal.

3.- a) Diferencias fundamentales entre metales y no metales, tanto en lo referente a propiedades físicas como químicas.

b) Propiedades y aplicaciones del CO y CO_2. Efecto invernadero.

c) Explicar el proceso Ostwald de producción de ácido nítrico.

Resolución

a) La mayor parte de los elementos metálicos exhibe el lustre brillante, conduce el calor y la electricidad, es maleable (se puede golpear para formar láminas delgadas) y dúctil (se puede estirar para formar alambres). Todos son sólidos a temperatura ambiente con excepción del mercurio (punto de fusión = - 39 ºC), que es líquido.

Los no metales varían mucho en su apariencia pero ninguno presenta brillo metálico, ni reflejan la luz y, por lo general, son malos conductores del calor y la electricidad. Sus puntos de fusión son más bajos que los de los metales (aunque el diamante, una forma alotrópica del carbono, se funde a 3.570 ºC). Al contrario que los metales, son muy frágiles y no pueden estirarse en hilos ni en láminas. Se encuentran en los tres estados de la materia a temperatura ambiente: son gases (como el oxígeno), líquidos (bromo) y sólidos (como el carbono).

b) Véase el apartado c) del ejercicio 3 del examen de Junio de 2007.

c) La producción industrial de ácido nítrico suele llevarse a cabo mediante el proceso Ostwald, según las tres fases que se describen a continuación:

1) Oxidación de amoniaco con aire enriquecido en oxígeno, para dar monóxido de nitrógeno:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

La reacción se da a una temperatura aproximada de 800 ºC (no demasiado elevada porque la reacción es exotérmica). La presión es de 5 atm (no demasiado elevada, ya que en la reacción se incrementa el número de moles en estado gaseoso). Como catalizador se utiliza una aleación de platino que contiene rodio.

2) Oxidación del monóxido de nitrógeno, con aire enriquecido en oxígeno, para dar dióxido de nitrógeno:

$$2\ NO(g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

3) Hidratación del dióxido de nitrógeno, para dar ácido nítrico y monóxido de nitrógeno, que se recircula al proceso:

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$$

4.- a) ¿Qué hibridación tiene el primer átomo de carbono en el propeno? Indicar a cuántos enlaces da lugar y de qué tipo son.

b) Razonar qué tipo de ruptura e intermedios de reacción se obtendrían en la ruptura de: 1) cloroetano y 2) etano. Indicar, asimismo las características fundamentales de todos ellos.

c) Citar las operaciones más importantes en el refino de petróleo indicando sobre qué fracción se realiza y con qué objetivo.

d) Definir ácido y base de Lewis y clasificar las siguientes especies según dicho criterio: NH_3, Li^+, Cl^-.

Resolución

a) La molécula de propeno está formada por tres átomos de carbono unidos de la siguiente forma: el primer y segundo carbono se unen mediante enlace doble y el segundo y el tercer carbono mediante enlace simple.

La configuración electrónica del carbono (Z=6) es $1s^2 2s^2 2p^2$, pero con un pequeño aporte energético ocurre la promoción del electrón del orbital 2s a $2p_z$:

↑↓		↑	↑	

↑		↑	↑	↑
2s		$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$

La configuración electrónica del hidrógeno es H (Z=1): $1s^1$

La hibridación que presenta el primer átomo de carbono es sp^2. El orbital atómico 2s se combina con 2 orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ para dar 3 orbitales híbridos $2sp^2$, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

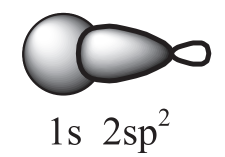
+ + = + +

2s $2p_x$ $2p_y$ $2sp^2$ $2sp^2$ $2sp^2$

El enlace doble C=C está formado por un enlace σ al solaparse frontalmente dos orbitales híbridos $2sp^2$ y un enlace π, al solaparse lateralmente los orbitales atómicos $2p_z$ del carbono:



Los 2 enlaces simples C–H del átomo de carbono son tipo σ al solaparse frontalmente un orbital híbrido $2sp^2$ con el orbital atómico 1s del hidrógeno:



b) Véase el apartado d) del ejercicio 4 del examen de junio de 2007.

c) El petróleo es una mezcla de hidrocarburos (tanto alifáticos como aromáticos) con pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno…

El petróleo, tal como se extrae de las profundidades de la tierra o del mar mediante perforaciones profundas, no es utilizable directamente como combustible. Para poder aprovecharlo como fuente de energía o materia prima es necesario separarlo en fracciones adecuadas para preparar a partir de ellas, los productos para las diferentes aplicaciones que requiere el mercado. El proceso de refinado produce gasoleo, keroseno, gasolinas, naftas, asfalto, lubricantes y ceras.

Los procesos en refinería se pueden clasificar, por orden de realización y de forma general, en destilación, conversión y tratamiento.

1. El primer proceso al que se somete el crudo es la destilación con el fin de obtener distintas fracciones en función del punto de ebullición de los compuestos que las forman.

2. Posteriormente, para hacer más rentable el proceso de refino y adecuar la producción a la demanda, es necesario transformar los productos de la destilación, utilizando técnicas de conversión. Los principales procedimientos de conversión son el craqueo, el reformado, y la alquilación:

- Los procedimientos de craqueo consisten en un ruptura molecular y se pueden realizar con tres técnicas: el craqueo térmico, que rompe las moléculas mediante calor; el craqueo catalítico, que rompe las moléculas con ayuda de un catalizador, una sustancia que causa cambios químicos en el proceso sin modificarse; y el hidrocraqueo catalítico que se da cuando el craqueo catalítico se realiza en presencia de un exceso de hidrógeno.

- El reformado o isomerización consiste en aumentar la cantidad de alcanos ramificados presentes en los productos de destilación para mejorar así su comportamiento en los motores de los automóviles.

- La alquilación consiste en combinar alcanos de bajo peso molecular con alquenos y formar hidrocarburos muy ramificados, más adecuados a las necesidades del mercado.

3. En general, los productos obtenidos en los procesos anteriores no se pueden considerar productos finales. Antes de su comercialización deben ser sometidos a diferentes tratamientos de depuración para eliminar o transformar los compuestos no deseados que llevan consigo. Estos compuestos son principalmente derivados del azufre. Con este último proceso las refinerías obtienen productos que cumplen con las normas y especificaciones del mercado.

d) Los ácidos de Lewis son sustancias deficientes en electrones, que actúan como electrófilos, mientras que las bases de Lewis son nucleófilos donadores de pares de electrones.

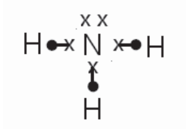
Según dicha definición, la especie Li^+ es un ácido de Lewis y las especies NH_3 y Cl^- son bases de Lewis.

Li (Z = 3): $1s^2\ 2s^1$ 1 electrón en el último nivel
Por tanto, el catión del litio tiene el orbital 2s vacío para recibir un par de electrones.

Cl (Z = 17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ 7 electrones en el último nivel
Por tanto, el ión cloruro (Cl^-), tiene 8 electrones para donar.

Si se representa la estructura de Lewis del NH_3, se observa que:

NH_3: N (Z=7): $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ 5 electrones en el último nivel
H (Z=1): $1s^1$ 1 electrón en el último nivel



5.- Dar los productos de las siguientes reacciones, indicando, si procede, el producto mayoritario. Nombrar todos los compuestos que intervienen en las reacciones.

a) 4-metil-2-penteno + $KMnO_4$ (Temperatura ambiente)

b) Hidratación del 2-metil-1-propeno

c) Deshidrobromación del 2-bromo-2-metilbutano

d) Ozonización del 2-propanol

Resolución

a) 4-metil-2-penteno + $KMnO_4 \xrightarrow{\text{T ambiente}}$ 4-metil-2,3-pentanodiol

$$CH_3{-}CH{=}CH_2{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}{-}CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow{\text{T ambiente}} CH_3{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con permanganato potásico a temperatura ambiente, para dar un diol.

b) Hidratación del 2-metil-1-propeno

2-metil-1-propeno + $H_2O \xrightarrow{1}$ 2-metil-2-propanol

$$CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3{-}\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

2-metil-1-propeno + $H_2O \xrightarrow{2}$ 2-metil-1-propanol

$$CH_2=\underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que la molécula de agua se adiciona al alqueno. Según la regla de Markovnikov el hidrógeno tiende a unirse al carbono menos sustituido, por lo que el producto principal de la reacción es el 2-metil-2-propanol según la reacción 1.

c) Deshidrobromación del 2-bromo-2-metilbutano.

$$\text{2-bromo-2-metilbutano} + KOH \xrightarrow{1} \text{2-metil-2-buteno}$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + KOH \xrightarrow{1} CH_3-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 + HBr$$

$$\text{2-bromo-2-metilbutano} + KOH \xrightarrow{2} \text{2-metil-1-buteno}$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + KOH \xrightarrow{2} CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + HBr$$

Se trata de una deshidrohalogenación de un haluro de alquilo, para lo cual es necesario emplear como medio de reacción una base fuerte (KOH) de manera que al eliminarse el halógeno (el bromo) y el hidrógeno de un carbono adyacente al carbono donde está el halógeno, se produce el alqueno correspondiente. Cuando cabe la posibilidad de formar más de un alqueno se sigue el orden de estabilidad siguiente:

$$R_2C=CR_2 > R_2C=CRH > R_2C=CH_2 > RHC=CHR > RHC=CH_2 > H_2C=CH_2$$

Siguiendo el orden de estabilidad de los alquenos formados, el producto final mayoritario será el 2-metil-2-buteno resultante de la reacción 1.

d) 2-propanol + $O_3 \longrightarrow$ propanona

$$CH_3\text{–}\underset{\displaystyle |}{\overset{OH}{CH}}\text{–}CH_3 + O_3 \longrightarrow CH_3\text{–}\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}\text{–}CH_3 + H_2$$

En esta oxidación del alcohol, se forma el grupo carbonilo dando lugar a la cetona correspondiente.

6.- Sintetizar los siguientes compuestos utilizando, si es necesario, cualquier otro reactivo:

a) 3-metilheptano a partir de butano

b) 2-pentino a partir de propino

Resolución

a) Ver el apartado a) del ejercicio 6 del examen de junio de 2007.

b) La síntesis de 2-pentino a partir de propino implica la ampliación de cadena del alquino añadiendo dos átomos de carbono:

$$CH_3\text{–}C\equiv CH \quad \Rightarrow \quad CH_3\text{–}C\equiv C\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

Dado que la ampliación de cadena se da por el carbono terminal, y teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno, se hace reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^+), que se une al carbono terminal. Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH_3\text{–}C\equiv CH + NaCl \rightarrow CH_3\text{–}C\equiv CNa + HCl$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica obtenida en el paso previo con un compuesto halogenado que contenga dos átomos de carbono (cloroetano, por ejemplo), para dar un alquino (2-pentino) y una sal inorgánica (cloruro sódico):

$$CH_3\text{–}C\equiv C\mathbf{Na} + \mathbf{Cl}CH_2\text{–}CH_3 \rightarrow CH_3\text{–}C\equiv C\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + NaCl$$

7.- a) Indicar un ejemplo de reacción de ozonólisis de un alqueno que de lugar a una única cetona.

b) Indicar un ejemplo de reactivo que se debería de utilizar para formar CO_2 y ácido carboxílico mediante una oxidación con permanganato potásico.

Resolución

a) Para obtener una única cetona mediante la ozonólisis de un alqueno, el alqueno de partida debe ser simétrico, de manera que el doble enlace esté justo en medio de la molécula. Además es necesario que los sustituyentes de los dos átomos de carbono que forman el doble enlace tengan los mismos sustituyentes, de esta manera, las dos posibles cetonas formadas al romperse el doble enlace por ozonización serán iguales entre sí, siendo el único producto de reacción:

$$R\text{–}\underset{}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}\text{=}\overset{R'}{\overset{|}{C}}\text{–}R + O_3 \longrightarrow 2\ R\text{–}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{–}R'$$

Un ejemplo de reacción de este tipo es la ozonólisis de una molécula de 3,4-dimetil-3-hexeno para dar 2 moléculas de butanona:

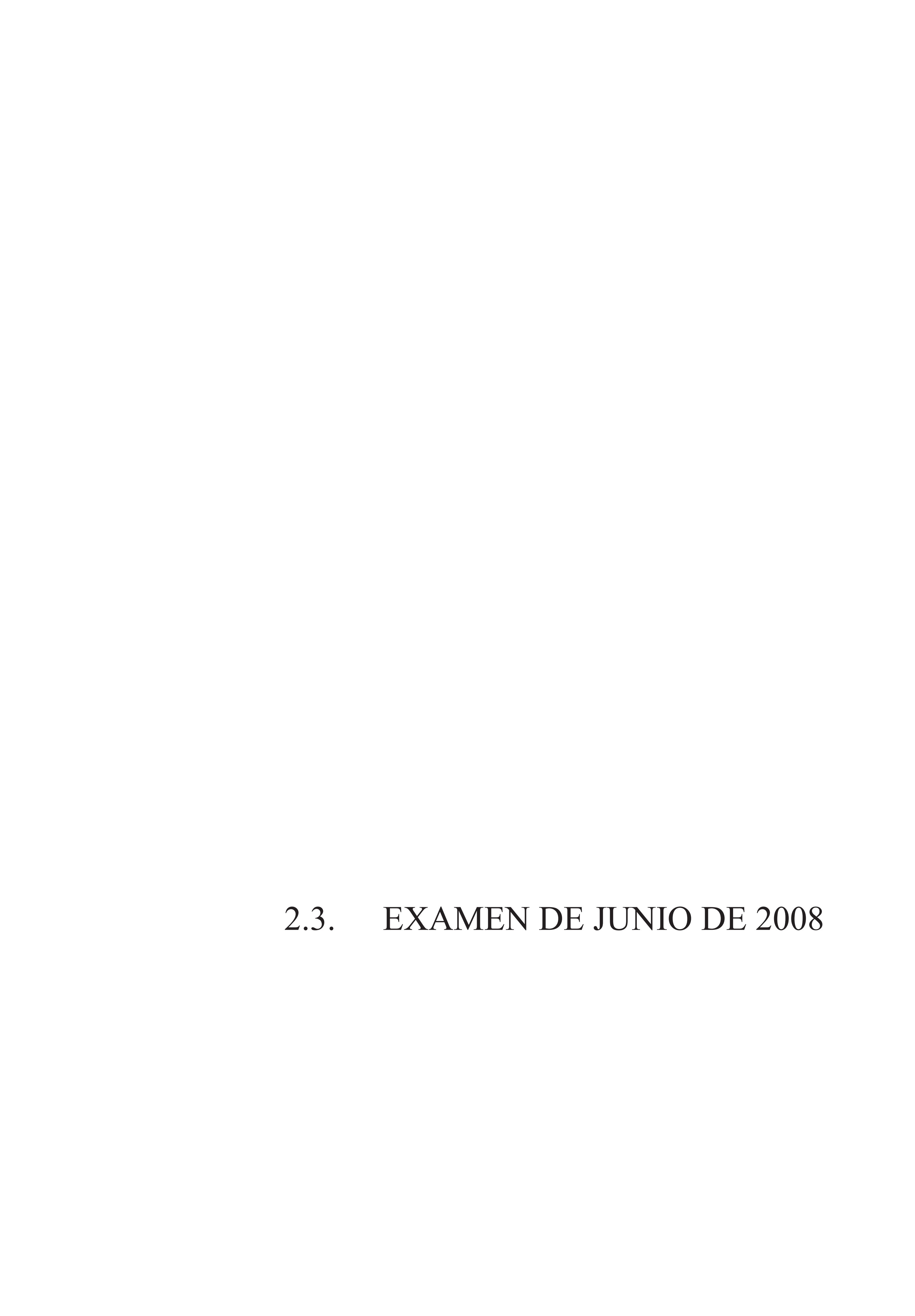
$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + O_3 \longrightarrow 2\ CH_3\text{–}CH_2\text{–}\overset{O}{\overset{||}{C}}\text{–}CH_3$$

b) Para obtener CO_2 y ácido carboxílico como productos en una reacción en la que el oxidante sea permanganato potásico, se tiene que partir de un alquino terminal como reactivo:

$$RC\equiv CH + KMnO_4 \longrightarrow RCOOH + CO_2$$

Un ejemplo podría ser la oxidación de 1-pentino para dar ácido butanoico y dióxido de carbono según la siguiente reacción:

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}C\equiv CH + KMnO_4 \longrightarrow CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}COOH + CO_2$$



2.3. EXAMEN DE JUNIO DE 2008

1.- a) Sabiendo que el número atómico del hierro es Z=26, escribir su configuración electrónica. Situarlo en la Tabla Periódica y escribir la configuración electrónica de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}.

b) Describir el tipo de enlace que se da en las siguientes sustancias: aluminio, diamante, metano, bromuro de potasio, agua y amoniaco. Indicar las propiedades características de cada sustancia (dureza, conductividad solubilidad,…).

Resolución

a) Conocido el número atómico del hierro, podemos escribir la configuración electrónica del mismo teniendo en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller (véase el ejercicio 1 del examen de junio de 2007).
Según esta regla, podemos deducir que la configuración electrónica del hierro es: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$

Para situar el hierro en la tabla periódica se debe especificar el grupo y periodo (véase el ejercicio 1 del examen de junio de 2007). En el caso del hierro el grupo es el VIII B (triadas) y el periodo 4º. Se trata por tanto de un metal de transición.

En el caso del catión Fe^{2+} se pierden dos de sus electrones más externos ($4s^2$) quedando su configuración electrónica de la siguiente manera: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$.

En el caso del catión Fe^{3+} se pierden tres de sus electrones más externos ($4s^2$ y $3d^1$) quedando su configuración electrónica de la siguiente manera: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$.

b) En la siguiente tabla se resume la respuesta de este apartado:

Sustancia	Tipo enlace	Propiedades características
Aluminio	Metálico	Brillante; conductor de electricidad y calor; dúctil; maleable.
Diamante	Covalente atómico	Duro; baja conductividad térmica y eléctrica; elevado punto de fusión; insoluble.
Metano	Fuerzas de van der Waals (tipo London)	Bajo punto de fusión; baja conductividad térmica y eléctrica.
Bromuro de potasio	Iónico	Duro; quebradizo; elevado punto de fusión; soluble en disolvente polar; conductividad eléctrica y térmica baja en estado sólido, pero elevada en disolución o fundido.
Agua	Fuerzas de van der Waals (puentes de hidrógeno)	Bajo punto de fusión; baja conductividad térmica y eléctrica.
Amoniaco	Fuerzas de van der Waals (puentes de hidrógeno)	Bajo punto de fusión; baja conductividad térmica y eléctrica.

2.- a) Explicar brevemente en qué consiste la industria metalúrgica y las etapas que la constituyen.

b) Explicar el proceso de obtención de aluminio y comentar las propiedades químicas más importantes de dicho metal.

Resolución

a) Vease apartado c) del ejercicio 2 del examen de junio de 2007.

b) El aluminio es normalmente producido del mineral bauxita, un óxido de aluminio hidratado que se convierte en alúmina pura (Al_2O_3) mediante el proceso Bayer, según las siguientes reacciones en las que se aprovecha el carácter anfótero del aluminio:

$Al_2O_3{\cdot}2H_2O(s) + 2\ NaOH(ac) + H_2O\ (l) \leftrightarrow 2\ [Al(OH)_4]^-(ac) + 2\ Na^+(ac)$

Al enfriar la disolución resultante, el hidróxido de aluminio precipita al acidificar levemente mediante una corriente gaseosa de CO_2:

$$[Al(OH)_4]^-(ac) + CO_2(g) \rightarrow Al(OH)_3(s) + HCO_3^-(ac)$$

El hidróxido de aluminio producido se separa por filtración y se deshidrata por calcinación a 1.200 ºC para obtener el óxido correspondiente (Al_2O_3):

$$2\ Al(OH)_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3\ H_2O(g)$$

A partir de la alúmina (Al_2O_3) producida mediante le proceso Bayer, con el fin de obtener aluminio, se lleva a cabo el proceso Hall que consiste en la electrolisis de la alúmina fundida a unos 1.000 ºC.

Cátodo: $4\ Al^{3+} + 12\ e^- \rightarrow 4\ Al$

Ánodo: $6\ O^{2-} \rightarrow 3\ O_2\ (g) + 12\ e^-$

Reacción global: $4\ Al^{3+} + 6\ O^{2-} \rightarrow 4\ Al + 3\ O_2\ (g)$

El problema de este proceso es que para producir un gramo de aluminio se consume una elevada cantidad de energía (60 KJ), por lo que resulta interesante el reciclaje del aluminio.

El aluminio es uno de los metales más versátiles conocidos por sus propiedades características: baja densidad, maleable, excelente conductor eléctrico, etc. Su uso más importante es la construcción de aeronaves. Respecto a sus propiedades químicas, tiene un comportamiento anfótero reaccionando tanto con ácidos como con bases.

3.- a) Explicar la obtención de hidrógeno y sus aplicaciones más importantes.

b) Describir el efecto invernadero y la lluvia ácida y sus consecuencias. ¿Cómo se podrían evitar?

Resolución

a) El hidrógeno se produce a partir de hidrocarburos de bajo peso molecular en un proceso denominado reformado con vapor que consta de dos reacciones catalíticas. Por ejemplo, la obtención de hidrógeno a partir de metano se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

El otro método de obtención de H_2 es por electrolisis del agua, que sólo resulta económico si la electricidad es barata. En este proceso el paso de la corriente eléctrica a través del agua produce la disociación del hidrógeno y del oxígeno, componentes de la molécula de agua. El hidrógeno se recoge en el cátodo y el oxígeno en el ánodo. El proceso suele ser (dependiendo del precio de la energía eléctrica) menos económico que el reformado con vapor, pero produce hidrógeno de gran pureza. Este hidrógeno se utiliza en la industria electrónica, farmacéutica o alimentaria.

$$2\ H_2O(l) + \text{energía} \rightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Otras aplicaciones importantes del hidrógeno son: producción de amoniaco, producción de metanol, pilas combustibles, combustión convencional de hidrógeno, industria petroquímica y extracción hidrometalúrgica del cobre.

b) El efecto invernadero es un fenómeno natural que ha desarrollado nuestro planeta para permitir que exista la vida en él y se llama así precisamente porque la Tierra actúa como un invernadero.

El planeta recibe la parte de la radiación ultravioleta que proviene del Sol que atraviesa la atmósfera (la mayoría es absorbida por la estratosfera).

Al calentarse la Tierra irradia energía en forma de radiación infraroja. La mayor parte de esta radiación atraviesa la atmósfera y llega al espacio donde se pierde, pero hay una pequeña parte que en su intento de llegar al espacio queda absorbida por la atmósfera, lo que provoca un calentamiento de la Tierra (unos 35º C más caliente de lo que estaría si no ocurriera esto).

Este fenómeno que permite la vida en nuestro planeta, es uno de los fenómenos más conocidos debido a sus graves efectos si se produce un calentamiento excesivo.

El efecto invernadero es causado por el aumento en la concentración de los gases de efecto invernadero definidos como los gases integrantes de la atmósfera, de origen natural y antropogénico, que absorben y emiten radiación en determinadas longitudes de onda del espectro de radiación infrarroja emitido por la superficie de la Tierra, la atmósfera, y las nubes. El vapor de agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), y ozono (O_3) son los principales gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre. Además, existen en la atmósfera algunos gases de efecto invernadero totalmente antropogénicos, como los halocarbonos y otras sustancias que contienen cloro y bromo.

A pesar de que los gases de efecto invernadero son necesarios para mantener la temperatura de la superficie terrestre, concentraciones muy elevadas en la atmósfera provocan un aumento; tal y como ha ocurrido en el pasado siglo debido al incremento del uso de combustibles fósiles. Aunque el aumento de la temperatura promedio de la superficie terrestre ha sido ligero, sus consecuencias son graves. Por ejemplo: el número de glaciares ha disminuido, se ha fundido parte del hielo de los polos, ha aumentado el nivel de agua en los océanos, se ha producido un incremento de los fenómenos meteorológicos extremos (aumento de sequías en unas zonas e inundaciones en otras, mayor frecuencia de precipitaciones torrenciales y olas de calor), etc.

Para evitar estas catástrofes algunas de las medidas que pueden tomarse son: reducir el consumo de combustibles fósiles y emplear otros combustibles o energías alternativas; absorber el CO_2 producido en la combustión de un combustible fósil antes de que llegue a la atmósfera; frenar la deforestación que se está produciendo en zonas como el Amazonas o países asiáticos; eliminar la emisión de gases como CFC y controlar la producción de biogás (CH_4).

La lluvia ácida es la incorporación de sustancias ácidas, principalmente H_2SO_4 y HNO_3 al agua de lluvia. Este fenómeno se produce en la nube, donde se altera la composición normal de las gotas de agua, produciendo así la lluvia ácida en caso de la precipitación de las gotas.

Este fenómeno se produce principalmente debido a las emisiones de azufre y de nitrógeno al quemar combustibles fósiles. Al entrar estos contaminantes en contacto con el vapor de agua, la luz y el oxígeno se generan H_2SO_4 y HNO_3.

En el mecanismo de oxidación de SO_2 en fase gaseosa se diferencian dos etapas: la primera de transformación del SO_2 en SO_3 y una segunda más rápida donde este se combina con agua para dar lugar al ácido sulfúrico:

$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4\ (ac)$$

Este proceso es más importante en fase líquida debido a que el SO_2 es muy soluble en el agua, teniendo lugar las siguientes reacciones:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3(ac)$$
$$H_2SO_3(ac) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac) + H_2(g)$$

En la formación de ácido nítrico intervienen las siguientes reacciones:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$
$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$$

Una vez formados compuestos como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico bajan a la superficie las llamadas deposiciones ácidas, bien en forma de lluvia, nieve, granizo….

La lluvia ácida afecta a los bosques, a los suelos, a las aguas continentales y a los lagos disminuyendo la biodiversidad. También afecta a los materiales, produciendo la acidificación del terreno donde se da el fenómeno.

El problema de la lluvia ácida se podría evitar disminuyendo las emisiones de SO_2 y NO_x. Actualmente existen técnicas de desulfuración de los gases que disminuyen en más del 90 % las emisiones de SO_2 de las centrales térmicas de carbón y también existen filtros para las emisiones de NO_x.

Aparte de esto se tendría que disminuir el consumo de combustibles fósiles. Se propone que la transición hacia las fuentes de energía renovables, se haga con el gas natural, ya que es el único combustible fósil que tiene unos efectos menos negativos para la atmósfera en lo que a lluvia ácida se refiere. En el caso de las emisiones por parte de los automóviles lo que se pretende es que se adapte un catalizador en el tubo de escape.

4.- a) Explicar la hibridación de los orbitales del átomo de carbono del metano y de los átomos de carbono del eteno. ¿Qué tipo de uniones se dan (σ ó π)?

b) Representar las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas: NH_3, CH_4, HCl, Cl_2, O_2. DATOS: Z(C)=6, Z(N)=7, Z(O)=8, Z(Cl)=17.

c) ¿Qué tipo de ruptura cabe esperar entre el primer y segundo carbono de la siguiente molécula: $CH_2Na–CH_2–CH_3$? ¿Qué tipo de intermedios se formarán? ¿Qué puedes decir en cuanto a su estabilidad?

Resolución

a)

• Metano: CH_4, hibridación sp^3.

La molécula de metano está formada por un átomo de carbono unido a cuatro átomos de hidrógeno mediante cuatro enlaces simples (CH_4).
La configuración electrónica del carbono (Z=6) es $1s^2 2s^2 2p^2$, pero con un pequeño aporte energético ocurre la promoción del electrón del orbital 2s a $2p_z$:

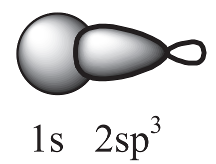
↑↓	↑	↑	
↑	↑	↑	↑
2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$

La configuración electrónica del hidrógeno es H (Z=1): $1s^1$

El orbital atómico 2s del átomo de carbono se combina con los 3 orbitales atómicos $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, para dar 4 orbitales híbridos $2sp^3$, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

2s + $2p_x$ + $2p_y$ + $2p_z$ = $2sp^3$ + $2sp^3$ + $2sp^3$ + $2sp^3$

Los 4 enlaces simples C–H del átomo de carbono son tipo σ al solaparse un orbital híbrido $2sp^3$ del carbono con el orbital atómico 1s del hidrógeno:



- Eteno: CH_2=CH_2, hibridación sp^2.

La molécula de eteno está formada por dos átomos de carbono unidos mediante enlace doble. Dicha molécula es simétrica, por lo que la hibridación que presentan sus dos átomos de carbono es la misma.

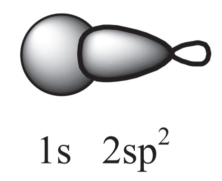
El orbital atómico 2s se combina con 2 orbitales atómicos $2p_x$ y $2p_y$ para dar 3 orbitales híbridos $2sp^2$, de la misma forma y energía, y diferente orientación:

2s + $2p_x$ + $2p_y$ = $2sp^2$ + $2sp^2$ + $2sp^2$

El enlace doble C=C está formado por un enlace σ al solaparse frontalmente dos orbitales híbridos $2sp^2$ y un enlace π, al solaparse lateralmente los orbitales atómicos $2p_z$ del carbono:



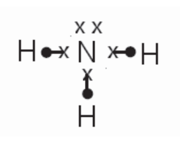
Los 2 enlaces simples C–H de cada átomo de carbono son tipo σ al solaparse un orbital híbrido sp^2 con el orbital atómico1s del hidrógeno:



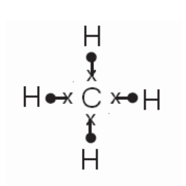
b) Para representar las estructuras de Lewis, el compuesto debe ser covalente y debe conocerse la configuración electrónica de los elementos que lo forman. Mediante las estructuras de Lewis se representan los electrones del último nivel energético, indicando aquellos pares de

electrones compartidos para completar el último nivel energético de cada elemento.

NH_3: N (Z=7): $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ 5 electrones en el último nivel
H (Z=1): $1s^1$ 1 electrón en el último nivel



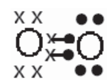
CH_4: C (Z=6): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ 4 electrones en el último nivel



HCl: Cl (Z=17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ 7 electrones en el último nivel

Cl_2: Cl (Z=17): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ 7 electrones en el último nivel

O_2: O (Z=8): $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ 6 electrones en el último nivel



c) El enlace C–C entre el primer y segundo átomo de carbono de la molécula $CH_2NaCH_2CH_3$ se encuentra polarizado debido a la diferencia de electronegatividades entre el sodio y el resto de átomos. Por este motivo, la ruptura del enlace C-C es heterolítica de manera que el átomo de carbono directamente unido al átomo de sodio, cederá los dos electrones del enlace C–C formándo un carbocatión (CH_2Na^+), mientras que la otra parte de la molécula se quedará con carga negativa para formar un carbanión ($CH_3–CH_2^-$).

Las características principales de todos los intermedios de reacción mencionados es su elevada reactividad, por lo que en la mayoría de los casos sólo existen como intermediarios efímeros en una reacción orgánica.

Los carbocationes son sustancias deficientes en electrones, por lo que actúan como electrófilos (ácidos de Lewis) y son más estables cuantas más ramificaciones haya en la molécula. Al contrario, los carbaniones, buscan un protón o algún otro centro cargado positivamente para neutralizar su carga negativa actuando como nucleófilos donadores de pares de electrones (bases de Lewis), y son más estables cuantas menos ramificaciones contengan.

5.- Formula los siguientes compuestos orgánicos y especifica cuáles son entre ellos isómeros estructurales (de cadena, de posición y de función). ¿Cuáles de ellos presentan isomería geométrica? e ¿isomería óptica?

2-buteno

1-buteno

2-butanol

ciclobutano

butanona

Resolución

2-buteno $CH_3–CH=CH–CH_3$

1-buteno $CH_2=CH–CH_2–CH_3$

2-butanol $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$

ciclobutano
$$\begin{matrix} CH_2 & – & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & – & CH_2 \end{matrix}$$

butanona $CH_3–\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}–CH_2–CH_3$

Las moléculas que presentan isomería estructural son el 2-buteno, 1-buteno y el ciclobutano, ya que todos ellos tienen la misma fórmula molecular (C_4H_8). Concretamente, la isomería entre el 2-buteno y 1-buteno es de posición; entre 2-buteno y ciclobutano de cadena o función; y entre 1-buteno y ciclobutano de cadena o función.

De los compuestos anteriores, son los alquenos los que pueden presentar isomería geométrica. Para ello, los dos átomos ó sustituyentes de cada átomo de carbono que forma el doble enlace deben ser diferentes.

Si imaginamos un plano que pase por el doble enlace y que sea perpendicular al papel, se encuentran dos situaciones de las posiciones relativas de los átomos ó sustituyentes unidos a cada átomo de carbono del doble enlace:

- en la misma parte del espacio dividida por el plano: isómero *cis*;
- en diferente parte del espacio dividida por el plano: isómero *trans*.

De las moléculas del enunciado la única que cumple estos requisitos es el 2-buteno:

H H | CH_3 H

C=C | C=C

CH_3 CH_3 | H CH_3

isómero cis | isómero trans

A continuación se muestra la única molécula que presenta isomería óptica. En la molécula de 2-butanol aparece marcado con un asterisco el centro quiral que se caracteriza por tener los cuatro sustituyentes diferentes (hidrógeno, hidroxilo, metilo y etilo), mostrando por tanto isomería óptica:

$$CH_3–\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C^*}}–CH_2–CH_3$$

6.- a) Completar las siguientes reacciones, nombrando los compuestos producidos:

2-metil-2-buteno + $KMnO_4$ (T ambiente) →

2-penteno + O_3 →

2-butino + 1 mol H_2 →

2-metil-2-penteno + H_2O →

2-metilpropano + Br_2 →

b) Razonar cómo se puede sintetizar:

1-pentino a partir de acetileno (etino)

3-metil-heptano a partir de butano

Resolución

a) 2-metil-2-buteno + $KMnO_4$ $\xrightarrow{\text{T ambiente}}$ 2-metil-2,3-butanodiol

$$CH_3{-}CH{=}\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{\text{T ambiente}} CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{-}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con permanganato potásico a temperatura ambiente, para dar un diol.

2-penteno + O_3 → etanal + propanal

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con ozono, en la que la molécula se rompe por el enlace doble para dar dos aldehídos: etanal y propanal.

2-butino + 1 mol H_2 → 2-buteno

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Es una reacción de hidrogenación del triple enlace para convertirse en uno doble.

$$\text{2-metil-2-penteno} + H_2O \xrightarrow{1} \text{2-metil-2-pentanol}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

$$\text{2-metil-2-penteno} + H_2O \xrightarrow{2} \text{2-metil-3-pentanol}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que la molécula de agua se adiciona al alqueno. Según la regla de Markovnikov el hidrógeno se une al carbono menos sustituido, por lo que el producto principal de la reacción es el 2-metil-2-pentanol.

$$\text{2-metilpropano} + Br_2 \rightarrow \text{2-bromo-2-metilpropano} + HBr$$

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CBr}-CH_3 + HBr$$

Es una reacción de sustitución, una bromación: un átomo de bromo sustituye a uno de hidrógeno en un carbono terciario; ya que la tendencia del bromo es sustituir los átomos de hidrógeno de los carbonos secundarios y terciarios.

b) La síntesis de 1-pentino a partir de acetileno (etino) implica únicamente una adición de tres átomos de carbono a la cadena del alquino:

$$CH\equiv CH \quad \Rightarrow \quad CH\equiv{}^*C-{}^*CH_2-CH_2-CH_3$$

La ampliación de cadena debe ocurrir al unirse los dos átomos de carbono señalados. Dado que la ampliación de cadena se da por el carbono terminal, y teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno, se hace

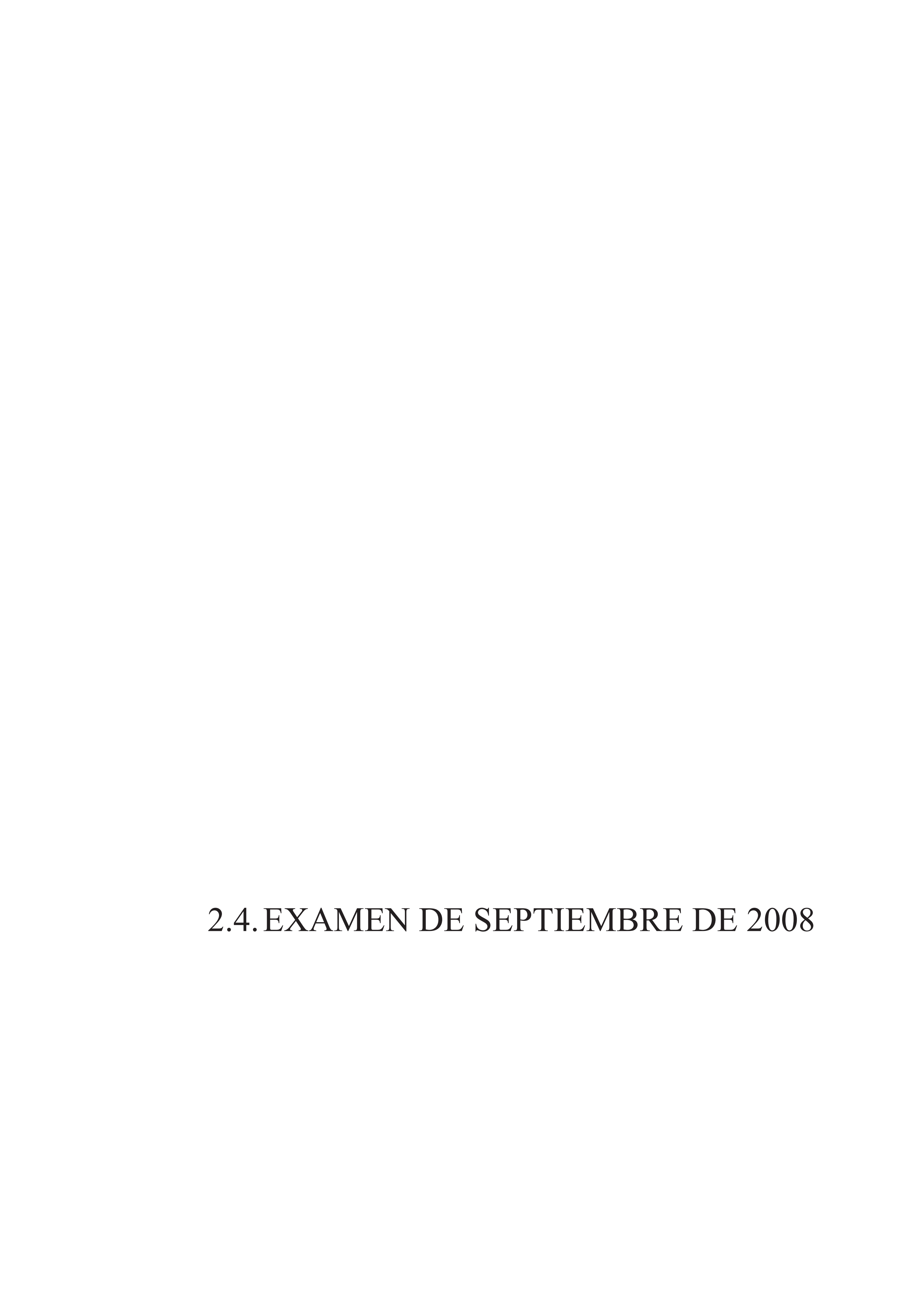
reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^+), que se une al carbono terminal. Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH \equiv CH + NaCl \rightarrow CH \equiv CNa + HCl$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica obtenida con un compuesto halogenado que contenga tres átomos de carbono (1-bromopropano, por ejemplo), para dar un alquino (1-pentino) y una sal inorgánica (bromuro sódico):

$$CH \equiv C\mathbf{Na} + \mathbf{Br}CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3 + NaBr$$

La síntesis de 3-metilheptano a partir de butano implica una ampliación de la cadena mediante una halogenación seguida de la síntesis de Wurtz (véase el apartado a) del ejercicio 6 del examen de junio de 2007).



2.4. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2008

1.- a) Escribir la configuración electrónica de los elementos A, B y C con números atómicos 35, 18 y 20 respectivamente.

b) Especificar a qué grupo, periodo y bloque pertenece cada uno de ellos. Clasifícalos como metal y no-metal.

c) ¿Cuáles son los compuestos que puede formar el elemento A? ¿Mediante qué tipo de enlace se forman?

d) Rellenar la siguiente tabla, especificando y razonando el tipo de fuerza intramolecular e intermolecular.

Compuesto	Fuerza intramolecular	Fuerza intermolecular
Agua		
Cloro		
Metano		

Resolución

a) Con el dato del número atómico (Z) que aporta el enunciado para cada uno de los elementos A, B y C, se van llenando los orbitales atómicos con los electrones siguiendo el diagrama de Moeller (véase el ejercicio 1 del examen de junio de 2007). La configuración de los tres elementos se muestra en la siguiente tabla:

Elemento	Z	Configuración electrónica
A	35	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
B	18	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
C	20	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

b) En la siguiente tabla se resumen el grupo, periodo, bloque y clasificación (metal-no metal) de los elementos A, B y C (véase el ejercicio 1 del examen de junio de 2007):

Elemento	Grupo	Periodo	Tipo elemento	Metal / No metal
A	VII A (Halógeno)	4º	Representativo	No metal
B	VIII A ó 0 (Gas Noble)	3º	Representativo	Inerte (No metal)
C	II A (Alcalinotérreo)	4º	Representativo	Metal

c) El elemento A tiene siete electrones en su último nivel energético.

- A puede combinarse consigo mismo mediante el enlace covalente simple dando lugar a la molécula A_2.
- A no puede combinarse con B porque este último es un gas noble y su configuración electrónica es estable.
- Si A se combina con C, la diferencia de electronegatividad es suficiente para que C ceda dos electrones a dos átomos de A y se formen los iones C^{2+} y A^-, para dar el compuesto A_2C mediante el enlace iónico.

d) Como consecuencia de la estructura de las moléculas, se producen diferentes fuerzas de atracción entre ellas. Dichas fuerzas son de distinta intensidad según la desigualdad de las cargas eléctricas que presente la molécula. Esta desigualdad de cargas o electronegatividades se denomina polaridad, y las moléculas polares dipolos.

Las fuerzas intermoleculares, llamadas también fuerzas de van der Waals, se diferencian dependiendo de la polaridad que presenten las moléculas:

- Entre moléculas no polares, se puede originar un dipolo transitorio debido al desplazamiento también transitorio de los electrones en la molécula. Estas fuerzas de atracción entre moléculas son muy débiles y se denominan fuerzas de London.
- Entre moléculas polares, sin embargo, se da la atracción entre el polo positivo de una de ellas y el negativo de la otra. Esta fuerza de atracción, denominada dipolo-dipolo, es más intensa cuanto mayor sea la polarización de las moléculas.
- Un caso concreto de fuerzas dipolo-dipolo, es aquel en el que uno de los átomos que forma la molécula es el hidrógeno, y el otro es un elemento con una electronegatividad muy elevada y de pequeño tamaño atómico (como el flúor, oxígeno o nitrógeno). En este caso, se crean unas fuerzas características más intensas que las típicas fuerzas dipolo-dipolo denominadas uniones o fuerzas por puente de hidrógeno.

En la siguiente tabla se resumen los tipos de fuerzas intra e intermolecular para cada compuesto:

Compuesto	Fuerza intramolecular	Fuerza intermolecular
Agua	Covalente (molécula polar)	van der Waals (puentes de hidrógeno)
Cloro	Covalente (molécula no polar)	van der Waals (London)
Metano	Covalente (molécula no polar)	van der Waals (London)

En la molécula de agua (H_2O) un átomo de oxígeno se encuentra unido mediante enlace covalente a dos átomos de hidrógeno. La diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el hidrógeno da lugar a dos enlaces covalentes polares. Debido a dicha elevada polaridad de los enlaces moleculares, y al pequeño tamaño del átomo de hidrógeno, entre moléculas se forman unas fuerzas de van der Waals características denominadas puentes de hidrógeno.

En la molécula de cloro dos átomos de cloro se unen mediante el enlace covalente para dar la molécula Cl_2. A su vez, las moléculas de Cl_2 son

apolares (no presentan polaridad), de manera que las fuerzas entre ellas son fuerzas Van der Waals tipo London.

En la molécula de metano (CH_4) un átomo de carbono se encuentra unido mediante enlaces covalentes polares a cuatro átomos de hidrógeno. La geometría tetraédrica de la molécula de metano hace que los dipolos se anulen, haciendo que la molécula sea apolar. Por tanto, las fuerzas intermoleculares son tipo London.

2.- a) ¿Qué es una aleación? Especifica cuáles son los tipos de aleación más importantes.

b) Obtención del hierro en el alto horno.

Resolución

a) Véase el apartado b) del ejercicio 2 del examen de junio de 2007.

b) Véase el apartado b) del ejercicio 2 del examen de septiembre de 2007.

3.- a) Explicar el proceso Haber para la obtención de amoniaco.

b) Explica el proceso de obtención de ácido sulfúrico.

Resolución

a) Véase el apartado a) del ejercicio 3 del examen de junio de 2007.

b) En la técnica de contacto de producción de ácido sulfúrico utiliza como materia prima el SO_2. El proceso implica tres etapas: una primera de obtención de SO_2, una segunda de oxidación del anhídrido sulfuroso a anhídrido sulfúrico (SO_3) y otra donde éste último se combina con agua para dar lugar al ácido sulfúrico.

1. Obtención de SO_2 y posterior depuración de gases para eliminar aquellos componentes perjudiciales para el catalizador de la siguiente etapa. Dicha obtención proviene de la tostación de piritas o de la oxidación del azufre.

2. Catálisis para sintetizar SO_3 según reacción:

$$SO_2(g) + 1/2\ O_2(g) \leftrightarrow SO_3(g) + Q$$

Para lograr que esta reacción transcurra netamente de izquierda a derecha es necesario disminuir la temperatura, lo que conlleva el uso de catalizadores que aumenten la velocidad de reacción. También es importante utilizar un exceso de aire y aumentar la presión de operación. El aumento de presión no es viable económicamente, así que no se lleva a cabo, a pesar de aumentar el rendimiento de la reacción.

3. Absorción del SO_3 en agua según la reacción:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(ac) + Q$$

Debido a que esta reacción transcurre de forma muy violenta y lenta, en lugar de tratar el SO_3 directamente con agua se absorbe con H_2SO_4 concentrado al 98% formando el llamado "oleum" constituido fundamentalmente por ácido pirosulfúrico ($H_2S_2O_7$).

$$SO_3(g) + H_2SO_4(ac) \rightarrow H_2S_2O_7(ac)$$

Finalmente, el H_2SO_4 se obtiene al diluir el $H_2S_2O_7$ con agua.

$$H_2O(l) + H_2S_2O_7(ac) \rightarrow 2\ H_2SO_4(ac)$$

4.- a) Dibujar y nombrar: **1.** tres isómeros estructurales con fórmula molecular C_3H_8O. ¿Qué tipo de isómeros estructurales son?; **2.** un compuesto que presente isomería óptica con esta fórmula molecular: $C_4H_{10}O$; **3.** los isómeros cis y trans del 3,4-dimetil-3-hepteno.

b) Explicar la hibridación de los orbitales del carbono del etino. ¿Qué tipo de uniones se dan (σ y π)?

Resolución

a)

1. 1-propanol $CH_2OH–CH_2–CH_3$

2-propanol $CH_3–CHOH–CH_3$

etil metil eter $CH_3–O–CH_2–CH_3$

El 1-propanol y el 2-propanol son isómeros estructurales de posición entre sí, mientras que el 1-propanol con el etil metil eter, y el 2-propanol con el etil metil eter son, por parejas, isómeros estructurales de función.

2. 2-butanol $CH_3–C^{*}HOH–CH_2–CH_3$ presenta isomería óptica

En la molécula de 2-butanol aparece marcado con un asterisco el centro quiral que se caracteriza por tener los cuatro sustituyentes diferentes (hidrógeno, hidroxilo, metilo y etilo), mostrando por tanto isomería óptica.

H
|
$CH_3–C^{*}–CH_2–CH_3$
|
OH

3. 3,4-dimetil-3-hepteno. Presenta isomería geométrica porque la molécula tiene un doble enlace y los dos sustituyentes de cada átomo de carbono que forma el doble enlace son distintos. Por tanto, si se dibuja un plano que pase por el doble enlace y que sea perpendicular al papel, los sustituyentes metilo unidos a cada átomo de carbono del doble enlace, se pueden encontrar en dos posiciones relativas respecto de dicho plano: en la misma parte del espacio dividida por el plano, denominado isómero *cis*; o en diferente parte del espacio dividida por el plano, llamado isómero *trans*.

CH_3 CH_3
C=C
$CH_3–CH_2$ $CH_2–CH_2–CH_3$

isómero cis

$CH_3–CH_2$ CH_3
C=C
CH_3 $CH_2–CH_2–CH_3$

isómero trans

b) Véase el apartado c) del ejercicio 4 del examen de junio de 2007.

5.- Completa las siguientes reacciones químicas, especificando y nombrando los productos:

a) 2,2-dimetilpropano + cloro

b) 1-pentino + 2 moles H_2

c) 2,4-hexadieno + O_3

d) 3-metil-2-penteno + H_2O (ácido sulfúrico diluido)

e) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso)

Resolución

a) 2,2-dimetilpropano + Cl_2 → 1-cloro-2,2-dimetilpropano

```
         CH3                    CH3
          |                      |
   CH3–C–CH3 + Cl2 → CH2–C–CH3 + HCl
          |              |    |
         CH3             Cl  CH3
```

Es una reacción de adición, una cloración, en la que el cloro se adiciona al único carbono disponible.

b) 1-pentino + 2 moles H_2 → pentano

$$CH{\equiv}CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidrogenación, en la que se adicionan dos moles de hidrógeno para obtener el alcano correspondiente.

c) 2,4-hexadieno + O_3 → 2 etanal + etanodial

$CH_3–CH{=}CH–CH{=}CH–CH_3$ + O_3 →

```
               O        O  O        O
               ||       ||  ||       ||
→ CH3–CH + HC–CH + HC–CH3
```

Es una reacción de oxidación con ozono, en la que la molécula se rompe por los enlaces dobles para dar dos aldehídos iguales y un dialdehído.

d) 3-metil-2-penteno + $H_2O \xrightarrow{1}$ 3-metil-3-pentanol

$$CH_3{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

3-metil-2-penteno + $H_2O \xrightarrow{2}$ 3-metil-2-pentanol

$$CH_3{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación en medio ácido, en la que la molécula de agua se adiciona al alqueno. Según la regla de Markovnikov el hidrógeno se une al carbono menos sustituido, por lo que el producto principal de la reacción es el 3-metil-3-pentanol.

e) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso) $\Rightarrow$ 2,2-dicloro,4-metilpentano (1.1) + 1,2-dicloro-4-metilpentano (1.2, 2.1) + 1,1-dicloro,4-metilpentano (2.2)

$$\xrightarrow{1} CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{1.1} CH_3{-}CCl_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{1.2} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{2} CHCl{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{2.1} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{2.2} CHCl_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidrocloración, en la que se adiciona cloruro de hidrógeno en dos etapas: primero para convertir el triple enlace carbono-carbono en un doble enlace, y posteriormente para convertir este

doble enlace en uno simple. Según la regla de Markovnikov, el hidrógeno se une al átomo de carbono menos sustituido, por lo que el producto mayoritario es 2,2-dicloro-4-metilpentano. No obstante, se han indicado los otros dos productos.

6.- Escribe los pasos de las siguientes síntesis especificando los reactivos utilizados y los productos intermedios:

a) Obtención de 4-metil-2-pentino a partir de etino

b) Obtención de 2,2,4-trimetilpentano a partir de metilpropano

Resolución

a) La síntesis de 4-metil-2-pentino a partir de etino implica el alargamiento de la cadena a ambos lados del triple enlace por lo que es necesario realizar dicha síntesis en dos pasos. El orden en el que se llevan a cabo ambos pasos es indiferente.

$$CH{\equiv}CH \quad \Rightarrow \quad CH_3{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

1. Primeramente se ampliará la cadena añadiendo el grupo metiletilo por su carbono central. Dado que la ampliación de cadena se da por uno de los carbonos terminales, y teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno, se hace reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^+), que se une al carbono terminal. Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH{\equiv}CH + NaCl \rightarrow CH{\equiv}CNa + HCl$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica con un compuesto halogenado que contenga tres átomos de carbono, y en el que el halógeno esté situado en el átomo de carbono central (por ejemplo 2-cloropropano). Así se obtiene un alquino (3-metil-1-butino) y una sal inorgánica (cloruro sódico):

$$CH{\equiv}C\mathbf{Na} + \mathbf{Cl}{-}CH{-}CH_3 \rightarrow CH{\equiv}C{-}CH{-}CH_3 + NaCl$$
$$\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

2. En un segundo paso, hay que ampliar la cadena por la parte del primer átomo de carbono de la molécula añadiendo un átomo de carbono. De nuevo, teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno del alquino terminal, se hace reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^{+}), que se une al carbono terminal. Se trata de una reacción de sustitución:

$$CH{\equiv}C{-}CH{-}CH_3 + NaCl \rightarrow CNa{\equiv}C{-}CH{-}CH_3 + HCl$$
$$\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica con un compuesto halogenado que contenga un átomo de carbono (por ejemplo bromometano). Así se produce un alquino (4-metil-2-pentino) y una sal inorgánica (bromuro sódico):

$$CH_3{-}\mathbf{Br} + C\mathbf{Na}{\equiv}C{-}CH{-}CH_3 + \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH{-}CH_3 + NaBr$$
$$\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

b) Obtención de 2,2,4-trimetilpentano a partir de metilpropano implica una ampliación de la cadena mediante la síntesis de Wurtz.

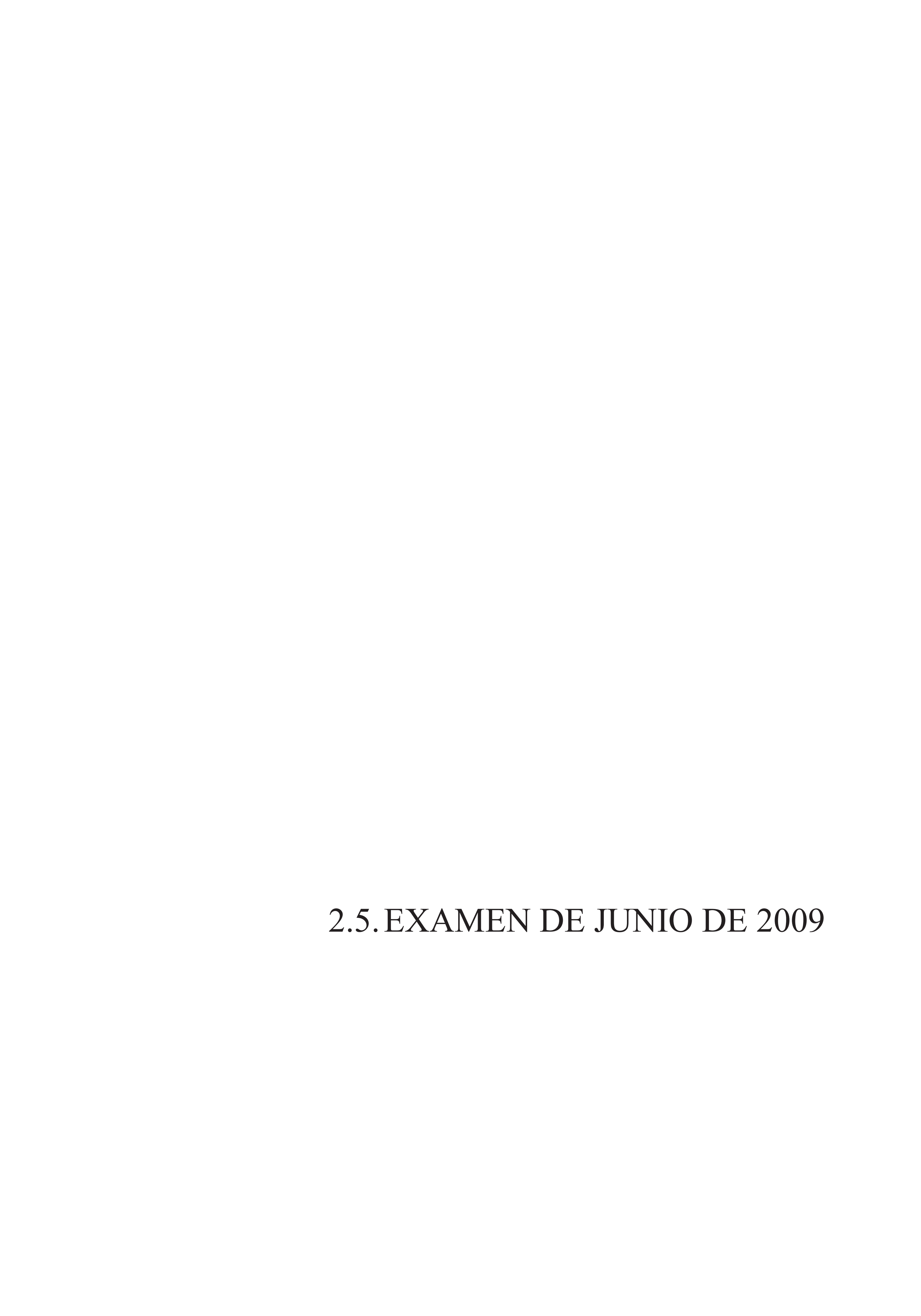
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$2\ CH_3{-}CH{-}CH_3 \quad \Rightarrow \quad CH_3{-}C^{*}{-}{}^{*}CH_2{-}CH{-}CH_3$$
$$\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad | $$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3 \qquad\quad CH_3$$

La ampliación de cadena debe ocurrir al unirse los dos átomos de carbono señalados con un asterisco, uno cuaternario y otro secundario, terciario y primario en su origen respectivamente. En la primera etapa, por tanto, se debe clorar el metilpropano, ya que el cloro ataca a los átomos de carbono primarios y terciarios, para obtener 2-cloro-2-metilpropano y 1-cloro-2-metilpropano:

$$CH_3{-}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3{-}C\mathbf{Cl}{-}CH_3 + CH_3{-}CH{-}CH_2\mathbf{Cl}$$
$$\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3$$

En la segunda etapa se lleva a cabo la síntesis de Wurtz: se hacen reaccionar el 2-cloro-2-metilpropano y 1-cloro-2-metilpropano producidos en la reacción anterior con sodio metálico, para obtener 2,2,4-trimetilpentano, además de cloruro sódico:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\mathbf{Cl} + \mathbf{Cl}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3 + 2\ Na \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3 + 2\ NaCl$$



2.5. EXAMEN DE JUNIO DE 2009

1.- a) Escribir la configuración electrónica de los elementos A, B, C y D, de número atómico 17, 13, 28 y 38 respectivamente.
Situar cada elemento en su grupo y periodo. Según su configuración electrónica, ¿qué iones cabría esperar de cada uno de dichos elementos? Responder a este apartado en la tabla inferior.

b) ¿Cuáles son los compuestos que puede formar el elemento A? ¿Mediante qué tipo de enlace se forman?

c) Indicar cuáles de estas especies son isoelectrónicas entre sí: O^{2-} (Z = 8), F^- (Z = 9), Li^+ (Z = 3), Ne (Z = 2), Na^+ (Z = 11)

d) Representar las estructuras de Lewis para las siguientes sustancias:
NaBr HCl H_2S NH_3 CH_4

DATOS: Na (Z=11), Br (Z=35), H (Z=1), S (Z=16), N (Z=7), C (Z=6)

Elemento	**Configuración**	**Grupo**	**Periodo**	**Iones**
A				
B				
C				
D				

Resolución

a) En la tabla se resumen: la configuración electrónica de cada elemento teniendo en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller, el grupo y el periodo de cada elemento (véase el ejercicio 1 del examen de junio de 2007).

También se muestran en la tabla los iones formados mediante la pérdida o ganancia de electrones, para lograr una configuración electrónica más estable que la inicial:

- Al elemento A le falta un electrón para completar su último nivel energético. Su tendencia es ganar un electrón para formar el anión A^-.
- El elemento B pierde tres electrones para formar el catión B^{3+}.

- El elemento C puede perder los 2 electrones del orbital 4s, para formar el catión C^{2+}.
- El elemento D pierde los dos electrones de su último nivel energético para dar lugar el catión D^{2+}.

Elemento	Configuración electrónica	Grupo	Periodo	Iones
A	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$	VIIA (Halógeno)	3º	A^-
B	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$	IIIA (Térreo)	3º	B^{3+}
C	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$	VIIIB (Triadas)	4º	C^{2+}
D	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2$	IIA (Alcalinotérreo)	5º	D^{2+}

b) Al elemento A le falta un electrón para completar su último nivel energético.

- El elemento A puede combinarse consigo mismo mediante el enlace covalente simple para dar la molécula A_2, de forma que dos átomos de A comporten un par de electrones.
- Tres átomos del elemento A pueden combinarse con un solo átomo de B para dar el compuesto BA_3. Si la diferencia de electronegatividad es suficiente, se forman los iones B^{3+} y A^- y tiene lugar el enlace iónico.
- Si A se combina con C, la diferencia de electronegatividad es suficiente para que C ceda dos electrones a dos átomos de A y se formen los iones C^{2+} y A^-, para dar el compuesto CA_2 mediante el enlace iónico .
- Si A se combina con D, la diferencia de electronegatividad es suficiente para que D ceda dos electrones a dos átomos de A y se formen los iones D^{2+} y A^-, para dar el compuesto DA_2 mediante el enlace iónico.

c) Se dice que son especies isoelectrónicas aquellas que tienen el mismo número de electrones. A continuación se analiza el número de electrones que tiene cada especie:

- O^{-2} (Z = 8), $8 + 2 = 10$ electrones,
- F^- (Z = 9), $9 + 1 = 10$ electrones,
- Li^+ (Z = 3), $3 – 1 = 2$ electrones,
- Ne (Z = 2), 2 electrones,

- Na^+ (Z = 11), 11 – 1 = 10 electrones,

Por lo tanto, O^{-2}, F^- y Na^+, por un lado; Li^+ y Ne, por otro lado, son isoelectrónicas.

d) Para representar las estructuras de Lewis, el compuesto debe ser covalente y debe conocerse la configuración electrónica de los elementos que lo forman. Mediante las estructuras de Lewis se representan los electrones del último nivel energético, señalando aquellos pares de electrones que compartidos para completar el último nivel energético de cada elemento.
El NaBr, es un compuesto iónico, por lo que no es posible representar su estructura de Lewis. El resto de compuestos son covalentes y sus estructuras de Lewis se representan en el apartado d) del ejercicio 1 del examen de junio de 2007.

2.-a) Explicar brevemente en qué consiste la industria metalúrgica y las etapas que la constituyen.

b) ¿Qué es una aleación? Especificar cuáles son los tipos de aleación más importantes.

c) Diferencia entre dureza temporal y permanente, y métodos para reducirla.

Resolución

a) Ver apartado c) del ejercicio 2 de junio de 2007.

b) Ver apartado b) del ejercicio 2 de junio de 2007.

c) Ver apartado c) del ejercicio 2 de septiembre de 2007.

3.- a) Describe las condiciones en el proceso de producción del amoniaco. ¿Qué nombre recibe dicho proceso?

b) Explica el proceso de producción de ácido nítrico. ¿Qué nombre recibe?

c) Propiedades y aplicaciones del CO y CO_2. Efecto invernadero.

Resolución

a) Ver apartado a) del ejercicio 3 de junio de 2007.

b) Ver apartado c) del ejercicio 3 de septiembre de 2007.

c) Ver apartado c) del ejercicio 3 de junio de 2007.

4.- a) Formular los siguientes compuestos.

2-butanol

2-cloro-2-buteno

2-hexeno

4-metil-2-hexino

2,3-dicloro-2-buteno

ácido 2-pentenodioico

b) En el caso de que los compuestos del apartado a) posean isómeros geométricos u ópticos, escribir sus fórmulas indicando el tipo de isomería.

c) Describir y explicar la hibridación del átomo de C en las siguientes moléculas:

$CH_3{-}CH_3$ $\quad CH_2{=}CH_2$ $\quad CH{\equiv}CH$

Resolución

a) 2-butanol: $CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_3$

2-cloro-2-buteno: $CH_3{-}CCl{=}CH{-}CH_3$

2-hexeno: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

4-metil-2-hexino: $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

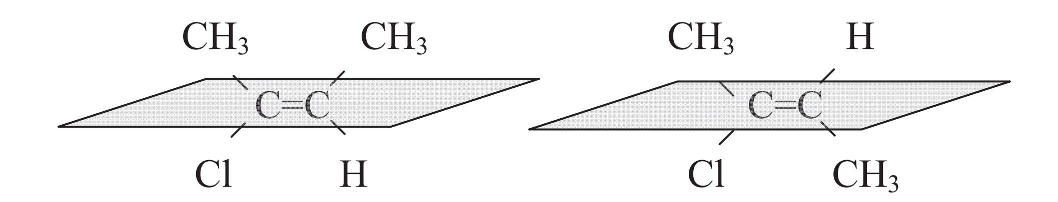
2,3-dicloro-2-buteno: $CH_3{-}CCl{=}CCl{-}CH_3$

ácido 2-pentenodioico: HOOC–CH=CH– CH_2–COOH

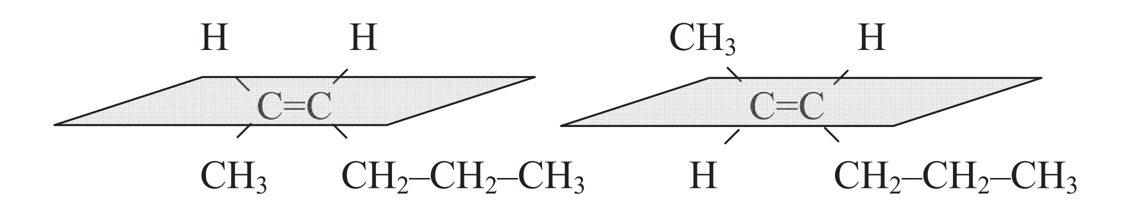
b) De los compuestos anteriores, son los alquenos los que pueden presentar isomería geométrica. Para ello, los dos átomos ó sustituyentes de cada átomo de carbono que forma el doble enlace deben ser diferentes. No existe isomería geométrica si tres o cuatro de los sustituyentes son iguales.

Según los requisitos anteriores, los compuestos que no tienen doble enlace 2-butanol y 4-metil-2-hexino, no presentan isomería geométrica, el resto sí:

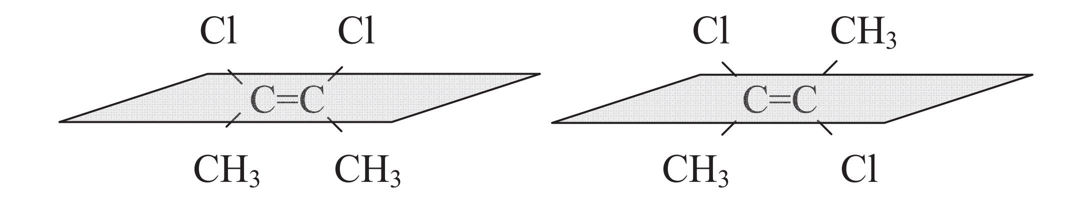
- *cis*-2-cloro-2-buteno *trans*-2-cloro-2-buteno



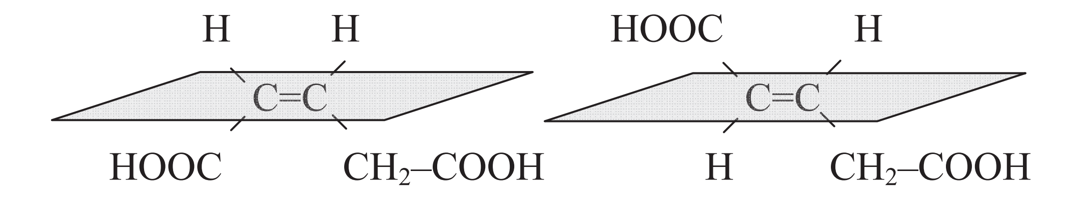
- *cis*-2-hexeno *trans*-2-hexeno



- *cis*-2,3-dicloro-2-buteno *trans*-2,3-dicloro-2-buteno



- ácido *cis*-2-pentenodioico Ácido *trans*-2-pentenodioico



Para que un compuesto presente isomería óptica es necesario que presente un carbono asimétrico, es decir, que tenga los cuatro sustituyentes diferentes.

A continuación se muestran los compuestos que presentan isomería óptica, donde se señala con un asterisco el carbono asimétrico.

- 2-butanol:

$$\begin{array}{c} \quad\ \ H \\ \quad\ \ | \\ CH_3-\overset{*}{C}-CH_2-CH_3 \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ OH \end{array}$$

En la molécula de 2-butanol los cuatro sustituyentes del carbono asimétrico o quiral son: hidrógeno, hidroxilo, metilo y etilo.

- 4-metil-2-hexino:

$$\begin{array}{c} \qquad\quad H \\ \qquad\quad | \\ CH_3-C \equiv C-\overset{*}{C}-CH_2-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

En la molécula de 4-metil-2-hexino los cuatro sustituyentes del carbono asimétrico o quiral son: hidrógeno, metilo, etilo y 1-propinilo.

c) Véase el apartado c) del ejercicio 4 del examen de junio de 2007.

5.- Completar las siguientes reacciones indicando su nombre, y el de todos los compuestos e indicando, si procede, el producto mayoritario:

a) 2-metilpropano + Br_2

b) 2-bromo-2-metilbutano + KOH

c) 3-metil-2-penteno + $KMnO_4$ (T ambiente)

d) 3-metil-2-penteno + O_3

e) 3-metil-2-penteno + Cl_2

f) 3-metil-2-penteno + H_2O

g) 4-metil-2-pentino + H_2O

h) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso)

Resolución

a) 2-metilpropano + Br_2 → 2-bromo-2-metilpropano + HBr

$$CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}\text{–}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CBr}\text{–}CH_3 + HBr$$

Es una reacción de sustitución, una bromación: un átomo de bromo sustituye a uno de hidrógeno en un carbono terciario; ya que la tendencia del bromo es sustituir los átomos de hidrógeno de los carbonos secundarios y terciarios.

b) 2-bromo-2-metilbutano + KOH $\xrightarrow{1}$ 2-metil-1-buteno + HBr

$$CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CBr}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + KOH \xrightarrow{1} CH_2\text{=}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + HBr$$

2-bromo-2-metilbutano + KOH $\xrightarrow{2}$ 2-metil-2-buteno + HBr

$$CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CBr}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + KOH \xrightarrow{2} CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}\text{=}CH\text{–}CH_3 + HBr$$

Es una reacción de eliminación, una deshidrobromación, que ocurre en presencia de bases fuertes o alcoholes. El producto mayoritario es 2-metil-2-buteno, ya que los átomos de carbono unidos mediante un enlace doble están más sustituidos (con tres sustituyentes metilo) que los del 2-metil-1-butano (con dos sustituyentes, un metilo y un etilo).

c) 3-metil-2-penteno + $KMnO_4$ $\xrightarrow{\text{T ambiente}}$ 3-metil-2,3-pentanodiol

$$CH_3\text{–}CH\text{=}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}\text{–}CH_2\text{–}CH_3 \xrightarrow{\text{T ambiente}} CH_3\text{–}\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}\text{–}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ OH}}{C}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

Es una reacción de oxidación de un alqueno con permanganato potásico a temperatura ambiente, para dar un diol.

d) 3-metil-2-penteno + O_3 → etanal + butanona

$$CH_3–CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}–CH_2–CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–CH_2–CH_3$$

Es una reacción de oxidación con ozono, en la que la molécula se rompe por el enlace doble para dar un aldehído y una cetona.

e) 3-metil-2-penteno + Cl_2 → 2,3-dicloro-3-metilpentano

$$CH_3–CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}–CH_2–CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3–\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}–\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}–CH_2–CH_3$$

Es una reacción de adición, una cloración, en la que cada átomo de cloro se adiciona a un átomo de carbono del enlace doble.

f) 3-metil-2-penteno + $H_2O \xrightarrow{1}$ 3-metil-3-pentanol

$$CH_3–CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}–CH_2–CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3–\underset{\underset{H}{|}}{CH}–\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}–CH_2–CH_3$$

3-metil-2-penteno + $H_2O \xrightarrow{2}$ 3-metil-2-pentanol

$$CH_3–CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}–CH_2–CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3–\underset{\underset{OH}{|}}{CH}–\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}–CH_2–CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que una molécula de agua se adiciona al alqueno. Según la regla de Markovnikov el hidrógeno se une al carbono menos sustituido, por lo que el producto principal de la reacción es el 3-metil-3-pentanol.

g)4-metil-2-pentino+$H_2O \xrightarrow{1}$ 4-metil-2-penten-3-ol→2-metil-3-pentanona

$$CH_3–C\equiv C–\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}–CH_3 + H_2O \xrightarrow{1} CH_3–\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}–\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}–CH_3 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

4-metil-2-pentino + $H_2O \xrightarrow{2}$ 4-metil-2-penten-2-ol→4-metil-2-pentanona

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{2} CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}{=}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidratación, en la que se adiciona una sola molécula de agua al alquino. En primer lugar se forma un enol intermedio que se tautomeriza rápidamente para dar lugar a una cetona. En este caso, el alquino no es simétrico y se obtienen dos cetonas en proporción similar.

h) 4-metil-1-pentino + HCl (exceso) ⇒ 2,2-dicloro,4-metilpentano (1.1) + 1,2-dicloro-4-metilpentano (1.2, 2.1) + 1,1-dicloro,4-metilpentano (2.2)

$$\xrightarrow{1} CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{1.1} CH_3{-}CCl_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{1.2} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{2} CHCl{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{2.1} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

$$\xrightarrow{2.2} CHCl_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Es una reacción de adición, una hidrocloración, en la que se adiciona cloruro de hidrógeno en dos etapas: primero para convertir el triple enlace carbono-carbono en un doble enlace, y posteriormente para convertir este doble enlace en uno simple. Según la regla de Markovnikov, el hidrógeno se une al átomo de carbono menos sustituido, por lo que el producto

mayoritario es 2,2-dicloro-4-metilpentano. No obstante, se han indicado los otros dos productos.

6.- Sintetizar los siguientes compuestos nombrando cada reacción que tiene lugar:

a) 3-metilheptano a partir de butano

b) trans-2-penteno a partir de 1-butino

Resolución

a) Ver apartado a) del ejercicio 6 del examen de junio de 2007.

b) La síntesis de 2-penteno a partir de 1-butino implica una ampliación de cadena y la hidrogenación del triple enlace para dar el enlace doble.

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \Rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

La ampliación de cadena debe darse por el carbono terminal, el que tiene el triple enlace. Teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno, se hace reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^{+}), que se une al carbono terminal. Es una reacción de sustitución:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + NaCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CNa + HCl$$

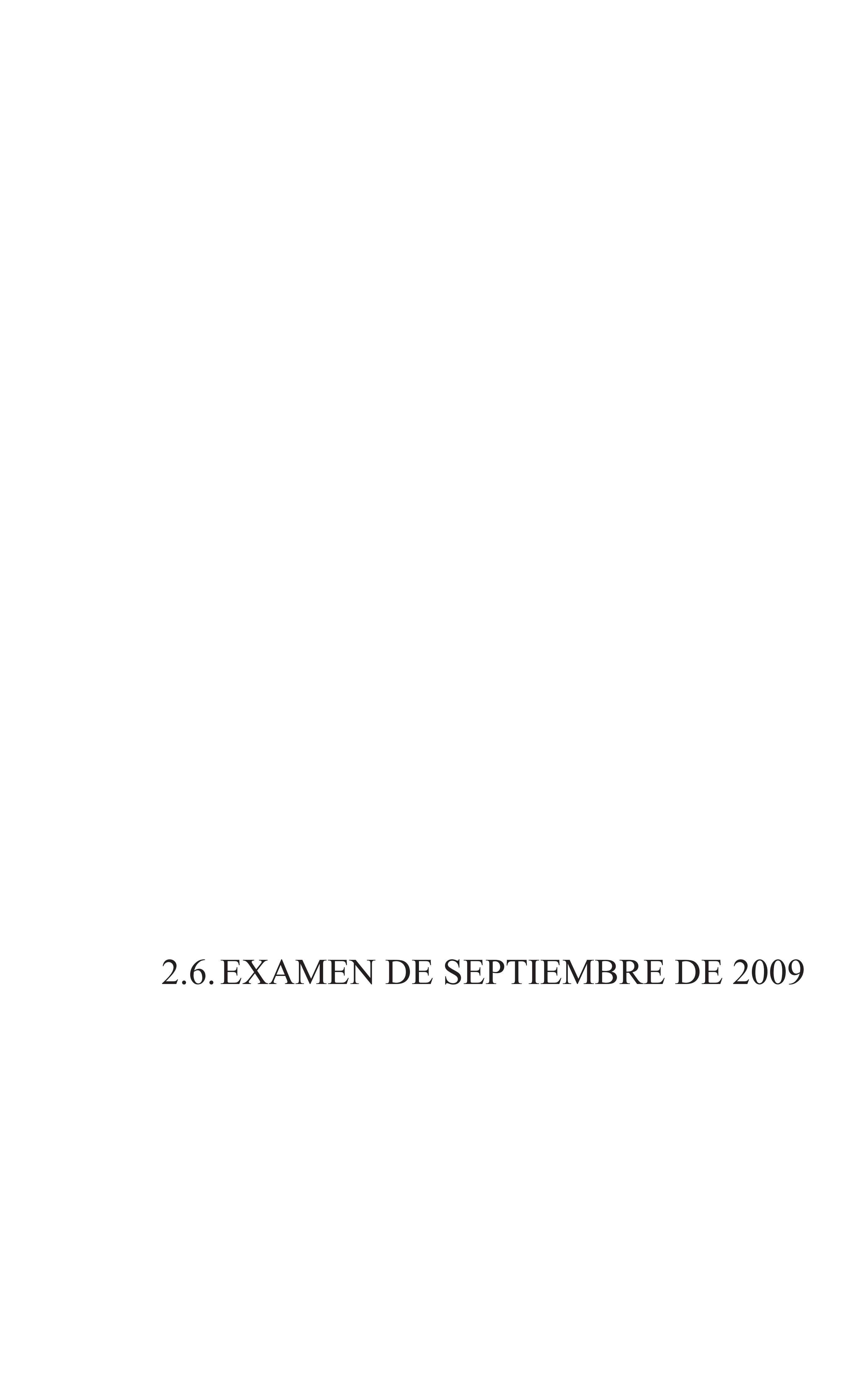
Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica con un compuesto halogenado de un solo átomo de carbono (por ejemplo, el bromuro de metilo o bromometano), para dar un alquino (2-pentino) y una sal inorgánica:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C\mathbf{Na} + \mathbf{Br}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{\equiv}CH{-}CH_3 + NaBr$$

Por último, se hidrogena parcialmente el 2-pentino, utilizando Na/Li como catalizador, para dar el trans-2-penteno:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{\equiv}CH{-}CH_3 + H_2 \rightarrow$$

$CH_3{-}CH_2$ H
C=C
H CH_3



2.6. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2009

1.- Los números atómicos de los elementos A, B y C son: 38, 35 y 18, respectivamente.

a) Situarlos en la tabla periódica: grupo, periodo, tipo de elemento (representativo...) y decir si es metal ó no.

b) Según su configuración electrónica, ¿qué iones cabría esperar de cada uno de dichos elementos?

c) ¿Qué tipo de enlace daría lugar: A con A, A con B y A con C?. ¿Cuáles serían los compuestos formados en cada caso?

d) Suponiendo las siguientes sustancias: hierro, oxígeno, cloruro sódico y argón, indicar para cada una de ellas:

1. Tipo de enlace predominante
2. Punto de fusión
3. Conductividad eléctrica.

Resolución

Véase el ejercicio 1 del examen de septiembre de 2007.

2.- a) ¿Qué es una aleación? Especificar cuáles son los tipos de aleaciones más importantes, según las dos clasificaciones estudiadas.

b) Obtención del hierro en el alto horno.

Resolución

a) Véase el apartado b) del ejercicio 2 del examen de junio del 2007.

b) Véase el apartado b) del ejercicio 2 del examen de septiembre de 2007.

3.- a) Nombrar y explicar el proceso para la obtención de amoniaco (reacciones, condiciones…).

b) Explicar el proceso de obtención de ácido sulfúrico.

Resolución

a) Véase el apartado a) del ejercicio 3 del examen de junio de 2007.

b) Véase el apartado b) del ejercicio 3 del examen de septiembre de 2008.

4.- a) Dibuja y nombra tres isómeros estructurales con fórmula molecular C_3H_8O. ¿Qué tipo de isomería estructural presentan?

b) Dibuja y nombra un compuesto que presente isomería óptica con esta fórmula molecular: $C_4H_{10}O$.

c) Justifica cuál de los siguientes compuestos presentan isomería geométrica:

3-metil-2-penteno

2-metil-2-buteno

ácido 2-butenoico

2-propenal

d) ¿Qué hibridación tiene el primer átomo de carbono en el propeno? Indicar a cuántos enlaces da lugar y de qué tipo son.

Resolución

a) Véase el apartado a) del ejercicio 4 del examen de septiembre de 2008.

b) Véase el apartado a) del ejercicio 4 del examen de septiembre de 2008.

c) Los cuatro compuestos del enunciado, son alquenos, por lo que podrían presentar isomería geométrica. Para ello, los dos átomos ó sustituyentes de cada átomo de carbono que forma el doble enlace deberían ser diferentes.

Si imaginamos un plano que pase por el doble enlace y que sea perpendicular al papel, se encuentran dos situaciones de las posiciones relativas de los átomos ó sustituyentes unidos a cada átomo de carbono del doble enlace:

- en la misma parte del espacio dividida por el plano: isómero *cis*;
- en diferente parte del espacio dividida por el plano: isómero *trans*.

No presentan isomería geométrica: 2-metil-2-buteno y 2-propenal, ya que los dos grupos sustituyentes en uno de los átomos de carbono del doble enlace son iguales.

2-metil-2-buteno: $CH_3–C(CH_3)=CH–CH_3$

El segundo átomo de carbono tiene dos sustituyentes metilo.

2-propenal: $CH_2=CH–CHO$

El tercer átomo de carbono tiene dos átomos de hidrógeno unidos a él.

El resto de compuestos presenta isomería geométrica:

cis-3-metil-2-penteno

CH_3 (arriba), CH_3 (arriba)
C=C
H (abajo), $CH_2–CH_3$ (abajo)

trans-3-metil-2-penteno

H (arriba), CH_3 (arriba)
C=C
CH_3 (abajo), $CH_2–CH_3$ (abajo)

ácido *cis*-2-butenoico

H (arriba), H (arriba)
C=C
CH_3 (abajo), COOH (abajo)

ácido *trans*-2-butenoico

CH_3 (arriba), H (arriba)
C=C
H (abajo), COOH (abajo)

d) Véase el apartado a) del ejercicio 4 del examen de septiembre de 2007.

5.- Dar los productos de las siguientes reacciones, indicando, si procede, el producto mayoritario y los productos intermedios (si los hubiera). Nombrar las reacciones y todos los compuestos que intervienen en ellas.

a) 4-metil-2-penteno + $KMnO_4$ (a T ambiente)

b) 2-bromo-2-metilbutano + KOH

c) 2-metil-2-penteno + O_3

d) 4-metil-1-pentino + 2 moles HCl

e) 3-metil-2-penteno + H_2O

f) 2-pentino + 1 mol de H_2 (Ni)

Resolución

a) 4-metil-2-penteno + $KMnO_4 \xrightarrow{\text{T ambiente}}$ 4-metil-2,3-pentanodiol

$$CH_3\text{–}CH\text{=}CH\text{–}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}\text{–}CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow{\text{T ambiente}} CH_3\text{–}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}\text{–}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}\text{–}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}\text{–}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con permanganato potásico a temperatura ambiente, para dar un diol.

b) Véase el apartado b) del ejercicio 5 del examen de junio de 2009.

c) 2-metil-2-penteno + $O_3 \rightarrow$ propanona + propanal

$$CH_3\text{–}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\text{=}CH\text{–}CH_2\text{–}CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}CH_3 + H\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

Es una reacción de oxidación con ozono, en la que la molécula se rompe por el enlace doble para dar una cetona y un aldehído.

d) La adición de HCl en exceso a un alquino supone la adición de 2 moles de HCl. Véase el apartado h) del problema 5 del examen de junio de 2009.

e) Véase el apartado f) del problema 5 del examen de junio de 2009.

f) 2-pentino + $H_2 \xrightarrow{Ni}$ cis-2-penteno

$$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{CH_3}{\overset{H}{\diagdown}}C{=}C\underset{CH_2-CH_3}{\overset{H}{\diagup}}$$

Es una reacción de adición, una hidrogenación, en la que se adiciona un mol de hidrógeno para obtener un alqueno. El catalizador utilizado es el níquel, que da lugar al isómero geométrico *cis*.

6.- Escribe los pasos de las siguientes síntesis especificando los reactivos utilizados y los productos intermedios:

a) Obtención de 3-metil-1-buteno a partir de etino.

b) Obtención de 2,2,4-trimetilpentano a partir de metilpropano.

Resolución

a) La síntesis de 3-metil-1-buteno a partir de etino implica una ampliación de cadena y la hidrogenación del triple enlace para dar el enlace doble.

$$CH\equiv CH \Rightarrow CH_2{=}CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2$$

La ampliación de cadena se da por el carbono terminal. Teniendo en cuenta el carácter ácido del hidrógeno se hace reaccionar con una sal que contenga un catión monovalente (por ejemplo NaCl, que contiene Na^+), que se une al carbono terminal. Es una reacción de sustitución:

$$CH\equiv CH + NaCl \rightarrow HC\equiv CNa + HCl$$

Para ampliar la cadena se hace reaccionar la sal orgánica con un compuesto halogenado de tres átomos de carbono en el que el halógeno esté situado en el átomo de carbono central (por ejemplo, el 2-bromopropano), para dar un alquino (3-metil-1-butino) y una sal inorgánica (bromuro sódico) según la siguiente reacción:

$$HC{\equiv}C\mathbf{Na} + \mathbf{Br}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \rightarrow HC{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + NaBr$$

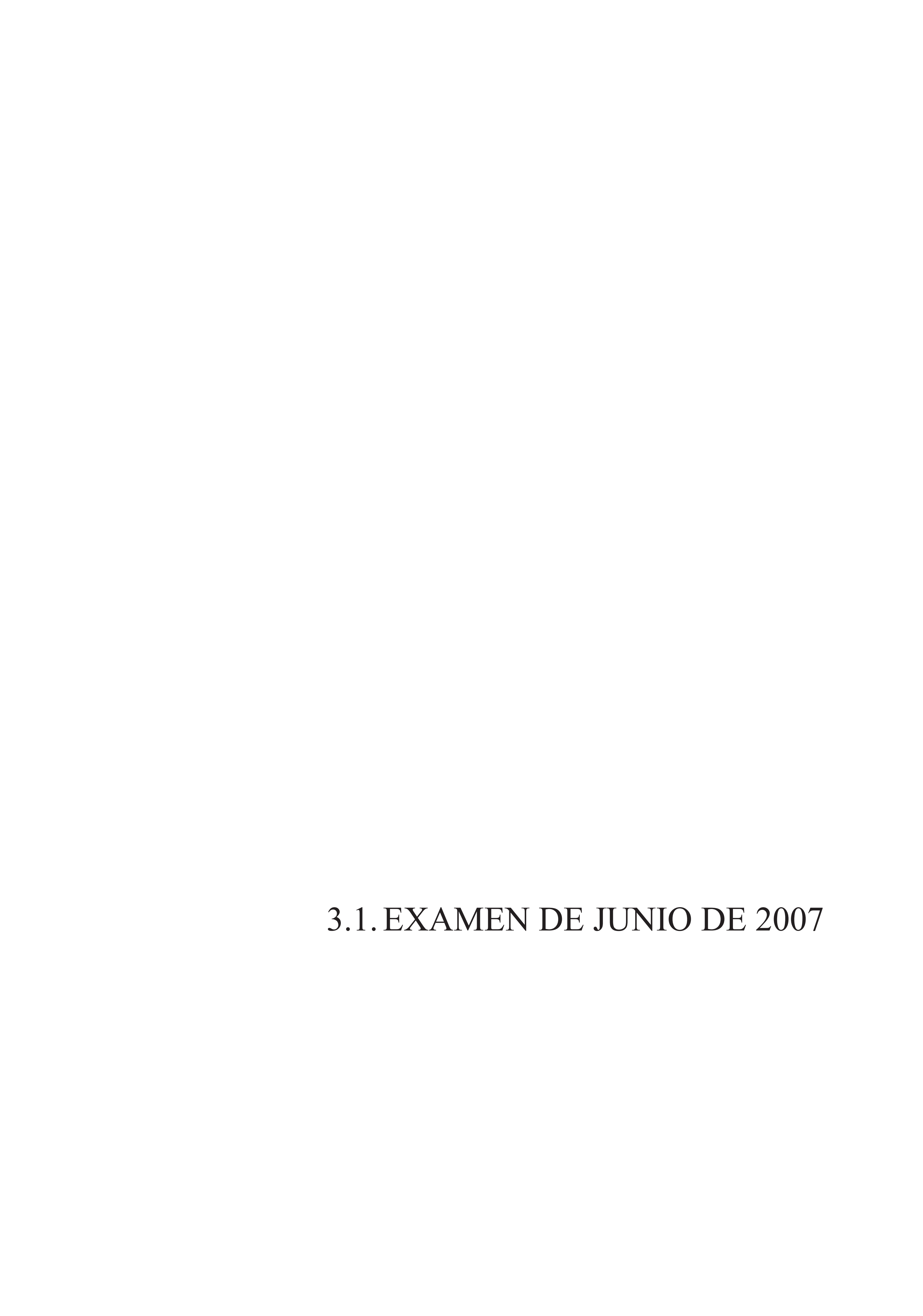
Por último, se hidrogena parcialmente el 3-metil-1-butino convirtiendo así el triple enlace carbono-carbono en uno doble para dar 3-metil-1-buteno según la reacción:

$$HC{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

b) Véase el apartado b) del ejercicio 6 del examen de septiembre de 2008.

CAPÍTULO 3

EXÁMENES RESUELTOS DE QUÍMICA



3.1. EXAMEN DE JUNIO DE 2007

1.- El cloro gas se obtiene por reacción del permanganato potásico sólido con una disolución de ácido clorhídrico. En dicha reacción, además del cloro se forma cloruro de manganeso (II) en disolución, cloruro potásico en disolución y agua líquida.

a) Ajustar la mencionada reacción mediante el método del ión-electrón.

b) Calcular el volumen de cloro recogido sobre agua a 25 ºC y 760 mm Hg al mezclar 3,0 g de permanganato potásico con 10 mL de una disolución de HCl al 37% de riqueza y 1,18 g/mL de densidad, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 80%.

Datos:

Mmolar (g/mol): K-39,1; Mn-55,0; O-16,0; H-1,0; Cl- 35,5; $P_v(H_2O$, 25 ºC)= 23,76 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) Primeramente se debe asignar el número de oxidación correspondiente a cada elemento de los diferentes compuestos que intervienen en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+1+7-2}{KMnO_4}(s) + \overset{+1\ -1}{HCl}(ac) \rightarrow \overset{0}{Cl_2}(g) + \overset{+2\ -1}{MnCl_2}(ac) + \overset{+1\ -1}{KCl}(ac) + \overset{+1\ -2}{H_2O}(l)$$

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación}: \quad Cl^- \rightarrow Cl_2$$
$$\text{reducción}: \quad MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación}: \quad 2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$\text{reducción}: \quad MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Ya se puede proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$\left[2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-\right]\cdot 5$$
$$\left[MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O\right]\cdot 2$$
$$\overline{10\,Cl^- + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 5\,Cl_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O}$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{2\,KMnO_4(s) + 16\,HCl(ac) \rightarrow 5\,Cl_2(g) + 2\,MnCl_2(ac) + 2\,KCl(ac) + 8\,H_2O(l)}$$

b) Para determinar el volumen de cloro que se recogerá sobre agua en unas condiciones determinadas, primero se debe calcular la cantidad de dicho gas que se producirá dependiendo de la cantidad de reactivos presentes. La cantidad de producto a obtener vendrá determinada por el reactivo limitante. Para su cálculo se parte de uno de los reactivos y se llega al otro.

$$3{,}0\,g\,KMnO_4 \cdot \frac{1\,mol\,KMnO_4}{158{,}1\,g\,KMnO_4} \cdot \frac{16\,mol\,HCl}{2\,mol\,KMnO_4} \cdot \frac{36{,}5\,g\,HCl}{1\,mol\,HCl} \cdot \frac{100\,g\,dis.\,HCl}{37\,g\,HCl} \cdot$$
$$\cdot \frac{1\,mL\,dis.\,HCl}{1{,}18\,g\,dis.\,HCl} = 12{,}7\,mL\,dis.\,HCl$$

Para que reaccionen 3,0 g de permanganato potásico, se necesitan 12,7 mL de disolución de HCl. Como tenemos 10 mL de dicha disolución, **el HCl es el reactivo limitante**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

También podríamos habernos planteado el cálculo del reactivo limitante partiendo de 10 mL de disolución de HCl y calculando los gramos de permanganato potásico necesarios para su reacción completa.

$$10\,mL\,dis.\,HCl \cdot \frac{1{,}18\,g\,dis.\,HCl}{1\,mL\,dis.\,HCl} \cdot \frac{37\,g\,HCl}{100\,g\,dis.\,HCl} \cdot \frac{1\,mol\,HCl}{36{,}5\,g\,HCl} \cdot \frac{2\,mol\,KMnO_4}{16\,mol\,HCl} \cdot$$
$$\cdot \frac{158{,}1\,g\,KMnO_4}{1\,mol\,KMnO_4} = 2{,}4\,g\,de\,KMnO_4$$

Para que reaccionen los 10 mL de disolución de HCl, necesitaríamos 2,4 g de permanganato potásico. Como tenemos 3,0 gramos, éste es el reactivo en exceso, o lo que es lo mismo, el HCl es el reactivo limitante.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción podría ser el cálculo de los moles de un producto que podemos obtener a partir de los dos reactivos presentes. El que produzca menor cantidad de producto es el limitante. En este caso, a partir de 3,0 g de permanganato potásico se pueden calcular los moles que se obtendrían de Cl_2. El mismo cálculo se debe llevar a cabo a partir de 10 mL de disolución de HCl.

$$3{,}0\ \text{g KMnO}_4 \cdot \frac{1\ \text{mol KMnO}_4}{158{,}1\ \text{g KMnO}_4} \cdot \frac{5\ \text{mol Cl}_2}{2\ \text{mol KMnO}_4} \cdot \frac{80}{100} = 0{,}038\ \text{moles de Cl}_2$$

$$10\ \text{mL dis. HCl} \cdot \frac{1{,}18\ \text{g dis. HCl}}{1\ \text{mL dis. HCl}} \cdot \frac{37\ \text{g HCl}}{100\ \text{g dis. HCl}} \cdot \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{5\ \text{mol Cl}_2}{16\ \text{mol HCl}} \cdot \frac{80}{100} = 0{,}030\ \text{moles de Cl}_2$$

De nuevo se deduce que el reactivo limitante es el HCl, ya que a partir de él se obtiene menor cantidad de cloro que partiendo del permanganato potásico.

Para determinar el volumen de cloro que se recoge, se deben calcular los moles de dicho compuesto que se producen. Los moles de cloro obtenidos (0,030 moles) se han calculado en el apartado anterior a partir del reactivo limitante, el ácido clorhídrico. Se debe tener en cuenta que el cloro se va a recoger sobre agua; por lo tanto, en el volumen de recogida se tendrá una mezcla de Cl_2 y vapor de agua en equilibrio a 25 ºC.

$P_{Cl_2} V = n_{Cl_2} RT$ sabiendo que: $P_{Cl_2} = P_T - P_{v,H_2O}$

$(P_T - P_{v,H_2O})\, V = n_{Cl_2} RT$

$$\left[(760 - 23,76)\ \text{mm Hg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mm Hg}}\right] \cdot V = 0,030\ \text{mol} \cdot 0,082\ \frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} \cdot (273 + 25)\ \text{K}$$

$\mathbf{V = 0,76\ L\ Cl_2}$

2.- a) ¿Cuál es el valor de "n" más bajo en el cual se encuentran orbitales "f"? y ¿cuántos orbitales "f" existen en un nivel energético?

b) Indicar qué tipo de enlace debe romperse:

Al fundir hielo.

Al fundir hierro.

Al fundir CsCl.

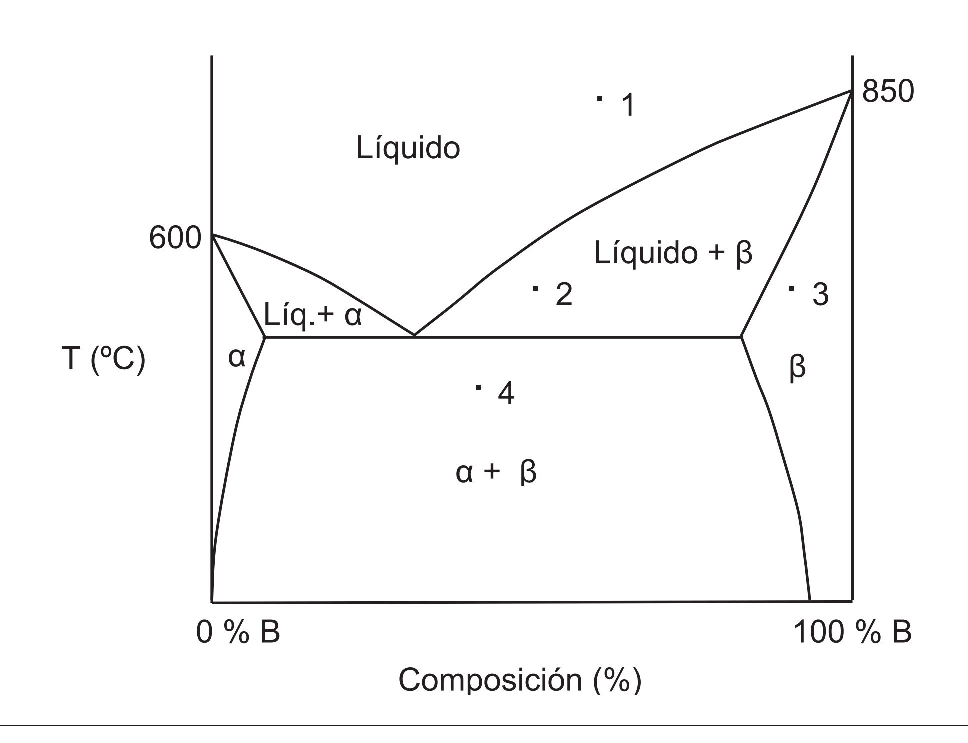
Al evaporar nitrógeno líquido.

c) Determinar en 1, 2, 3 y 4:

Fases presentes.

Composición de dichas fases.

Porcentaje de esas fases.



Resolución

a) El número cuántico n indica el nivel de energía. El número cuántico l indica la forma de los orbitales. Así:

$$\begin{aligned} \text{Si} \quad & l = 0 \quad \rightarrow \quad \text{orbital s} \\ & l = 1 \quad \rightarrow \quad \text{orbital p} \\ & l = 2 \quad \rightarrow \quad \text{orbital d} \\ & l = 3 \quad \rightarrow \quad \text{orbital f} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que l toma valores de 0 hasta n-1, para que l sea 3, **n** debe ser, al menos, **4**.

El número de orbitales existentes coincide con los valores que toma el número cuántico m que varían entre –l y +l pasando por el cero. Dicho número indica la orientación de los orbitales. Así, cuando l= 3 (orbitales f) m toma 7 valores (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3), luego los orbitales f son siete.

b) 1. En la fusión de hielo se rompen uniones entre moléculas de agua. Estas fuerzas intermoleculares son **puentes de hidrógeno**.

2. En la fusión del hierro, que es un metal, se deben romper **enlaces metálicos**.

3. Para fundir una sal como el cloruro de cesio, se deben de romper las estructuras cristalinas que forman dicha sal constituidas mediante **enlaces iónicos**.

4. Al evaporar nitrógeno se deben romper enlaces intermoleculares N_2-N_2 o **fuerzas de van der Waals**.

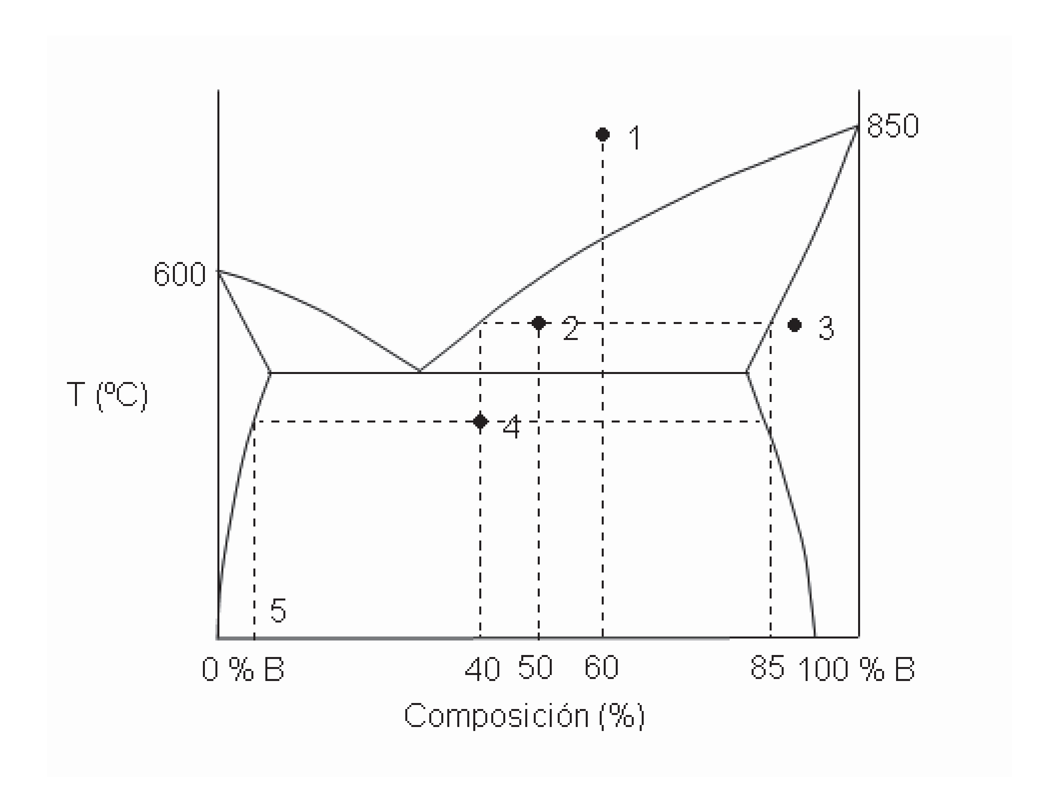
c) En el problema se presenta el diagrama de fases (temperatura frente a composición) de una mezcla binaria A-B a presión atmosférica. En él se muestran:

- Tres zonas en las cuales existe una única fase: líquida, sólida α y sólida β.
- Tres zonas en las que coexisten dos fases: líquida + sólida α, líquida + sólida β y sólida α + sólida β.

En cada una de estas fases existe componente A y componente B.

Las fases presentes, se determinan por la zona del diagrama en la que se sitúa el punto marcado. La composición de dichas fases, se leen en el eje x de dicha gráfica. Por último, el porcentaje de dichas fases se determina

aplicando la ley de la palanca. Toda esta información se obtiene a partir del diagrama.



Llevando a cabo todo lo especificado anteriormente, se obtiene la tabla resumen siguiente:

punto	Fases	Composición	Porcentaje
1	1- líquida	%B = 60 %A = 40	100 %
2	1- líquida 2- sólido β	%B = 40 %A = 60 %B = 85 %A = 15	$\%L = \frac{85 - 50}{85 - 40} = 78\ \%$ 22 % sólido β
3	1- sólido β	%B = 90 %A = 10	100 %
4	1- sólido α 2- sólido β	%B = 5 %A = 95 %B = 85 %A = 15	$\%\ \text{sólido}\ \alpha = \frac{85 - 40}{85 - 5} = 56\ \%$ 44 % sólido β

3.- La Kc para la reacción: $CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ es 5,1 a 800 K. Si en una vasija de 1 L las presiones parciales iniciales son: 0,1 atm de CO, 0,1 atm de H_2O, 0,5 atm de H_2 y 0,5 atm de CO_2 a 800 K:

a) Calcular la presión parcial de cada gas en el equilibrio.

b) Si la mezcla anterior se expande hasta 2 L a la misma temperatura, calcular las nuevas presiones parciales de cada gas.

Resolución

a) Primeramente, se debe determinar, a partir de las condiciones iniciales, hacia donde se desplazará el sistema para alcanzar el estado de equilibrio. Para ello, se calcula el cociente de reacción, Qp y se compara con la constante de equilibrio, Kp.

$$Q_p = \left[\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}\right]_o = \frac{0,5^2}{0,1^2} = 25$$

Además es necesario calcular el valor de Kp; para ello se aplica la siguiente ecuación que relaciona la Kp con la K_c:

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

En este caso la variación de los coeficientes estequiométricos entre productos y reactivos gaseosos es cero, por lo tanto, el valor de Kp coincide con el de Kc.

Dado que Qp es mayor que Kp, el sistema evolucionará hacia la izquierda disminuyendo el valor de Qp hasta que se iguale a Kp.

Reacción:	$CO(g)$	$+ H_2O(g)$	$\leftrightarrow CO_2(g)$	$+ H_2(g)$	
Inicio:	0,1	0,1	0,5	0,5	(atm)
Cambio:	$+x$	$+x$	$-x$	$-x$	(atm)
Equilibrio:	$0,1+x$	$0,1+x$	$0,5-x$	$0,5-x$	(atm)

Sustituyendo dichos valores en la constante de equilibrio:

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{(0,5 - x)^2}{(0,1 + x)^2} = 5,1 \quad \Rightarrow \quad x = 0,09 \text{ atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$\mathbf{P_{CO_2} = P_{H_2}} = 0,5 - 0,09 = \mathbf{0,41\ atm}$$
$$\mathbf{P_{CO} = P_{H_2O}} = 0,1 + 0,09 = \mathbf{0,19\ atm}$$

b) Al aumentar el volumen del sistema, disminuye la presión total y el sistema, según el principio de Le Châtelier, tiende a evolucionar hacia donde se produzcan mayor número de moles gaseosos. En este caso, la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en reactivos y productos es el mismo valor, luego no se modifica el estado de equilibrio. Al duplicarse el volumen, sin modificarse el resto de las variables, las presiones parciales se reducirán a la mitad (ecuación de estado).

$$\mathbf{P_{CO_2} = P_{H_2} = 0,210\ atm}$$
$$\mathbf{P_{CO} = P_{H_2O} = 0,095\ atm}$$

4.- Considere la reacción A+B → C + D, que es de primer orden en A y de primer orden en B.

a) Complete los espacios de la siguiente tabla:

Experimento	Velocidad (mol/L·s)	[A] (M)	[B] (M)
1	0,1	0,2	0,05
2	0,2		0,05
3	0,8	0,8	

b) Calcular la constante cinética, expresando su valor y unidades.

Resolución

a) La ecuación de velocidad para la reacción, de primer orden respecto a cada reactivo es:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

A partir de la tabla anterior se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$1 \rightarrow \quad 0{,}1\,\frac{mol}{L \cdot s} = k \cdot 0{,}2\,\frac{mol}{L} \cdot 0{,}05\,\frac{mol}{L}$$

$$2 \rightarrow \quad 0{,}2\,\frac{mol}{L \cdot s} = k \cdot [A_2] \cdot 0{,}05\,\frac{mol}{L}$$

$$3 \rightarrow \quad 0{,}8\,\frac{mol}{L \cdot s} = k \cdot 0{,}8\,\frac{mol}{L} \cdot [B_3]$$

Dividiendo la ecuación 2 entre la 1 se obtiene que la concentración de A en el segundo experimento:

$$\frac{0{,}2}{0{,}1} = \frac{k \cdot [A_2] \cdot 0{,}05}{k \cdot 0{,}2\ mol/L \cdot 0{,}05} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{[A_2] = 0{,}4\,\frac{mol}{L}}$$

Dividiendo la tercera ecuación entre la primera, se obtiene la concentración de B en el tercer experimento:

$$\frac{0{,}8}{0{,}1} = \frac{k \cdot 0{,}8 \cdot [B_3]}{k \cdot 0{,}2\ mol/L \cdot 0{,}05} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{[B_3] = 0{,}1\,\frac{mol}{L}}$$

b) El cálculo de la constante cinética se puede hacer a partir de cualquiera de las ecuaciones planteadas en el apartado anterior:

$$0{,}1\,\frac{mol}{L \cdot s} = k \cdot 0{,}2\,\frac{mol}{L} \cdot 0{,}05\,\frac{mol}{L} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k = 10\,\frac{L}{mol \cdot s}}$$

5.- Se construye una pila con dos electrodos. Uno de ellos consta de una placa de Cu sumergida en una disolución de $CuSO_4$ y el otro está constituido por una placa de Al sumergida en una disolución de $AlCl_3$.

a) Razonar qué electrodo actúa como cátodo y cuál como ánodo. Dibujar el esquema de la pila y escribir las reacciones parciales y el proceso global que tiene lugar.

b) Calcular el potencial estándar de la pila y la variación de energía libre de Gibbs estándar.

c) Hallar el potencial de la pila si $[Cu^{2+}]$ es 0,1 M y $[Al^{3+}]$ es 0,2 M. Razonar si la reacción es espontánea o no y qué tipo de pila se ha formado.

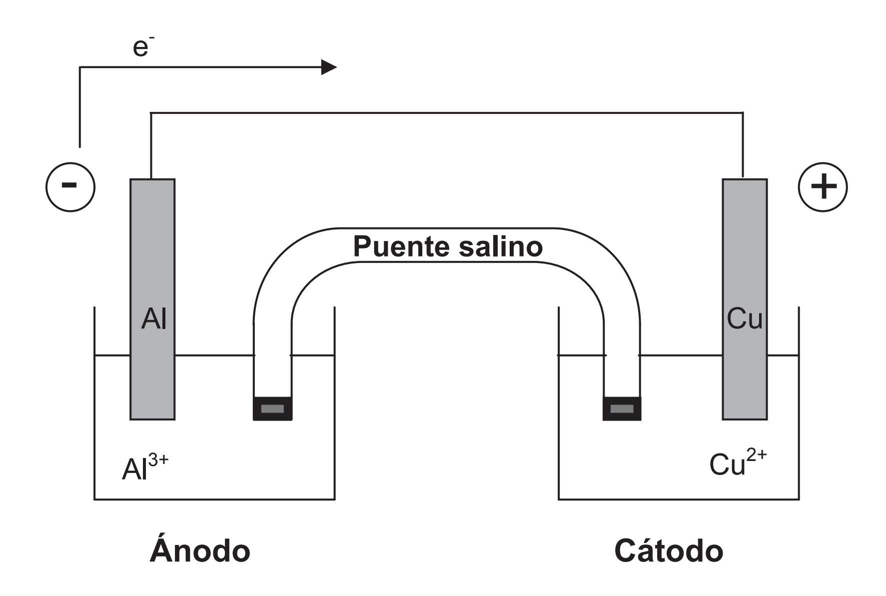
Datos

$E^o(Cu^{2+}/Cu)$ = 0,34 V; $E^o(Al^{3+}/Al)$ = -1,68 V; F= 96500 C/mol e^-

Resolución

a) Primeramente se debe determinar qué semipila actúa como ánodo y cuál como cátodo. Para ello se deben analizar los potenciales estándar de reducción de ambas. La que tenga mayor potencial de reducción se reducirá y, por lo tanto, actuará como cátodo. En este caso la semipila de cobre será el cátodo y la de aluminio el ánodo.

Por lo tanto, el esquema de la pila será el siguiente:



El esquema de la pila también se puede indicar de la siguiente manera:

$$Al(s)|\,Al^{3+}\,(0,2\,M)|\;|\,Cu^{2+}\,(0,1\,M)|\,Cu\,(s)$$

Los procesos que ocurren en la pila anterior serán:

$$\textbf{Cátodo :}\qquad (Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)) \times 3$$

$$\textbf{Ánodo :}\qquad (Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}) \times 2$$

$$\textbf{Proceso global :}\quad \mathbf{2\,Al(s) + 3\,Cu^{2+} \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,Cu(s)}$$

b) El potencial estándar de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{E^o} = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = 0,34\,V + 1,68\,V = \mathbf{2,02\,V}$$

A partir de este valor, y sabiendo que en el proceso redox se intercambian 6 moles de electrones, se puede determinar la variación de la energía libre de Gibbs estándar:

$$\mathbf{\Delta G^o} = -\,n \cdot E^o \cdot F = -\,6\,mol\,e^{-} \cdot 2,02\,V \cdot 96500\,C/mol\,e^{-} = \mathbf{-\,1.169.580\,J \simeq -\,1,2{\cdot}10^3\,kJ}$$

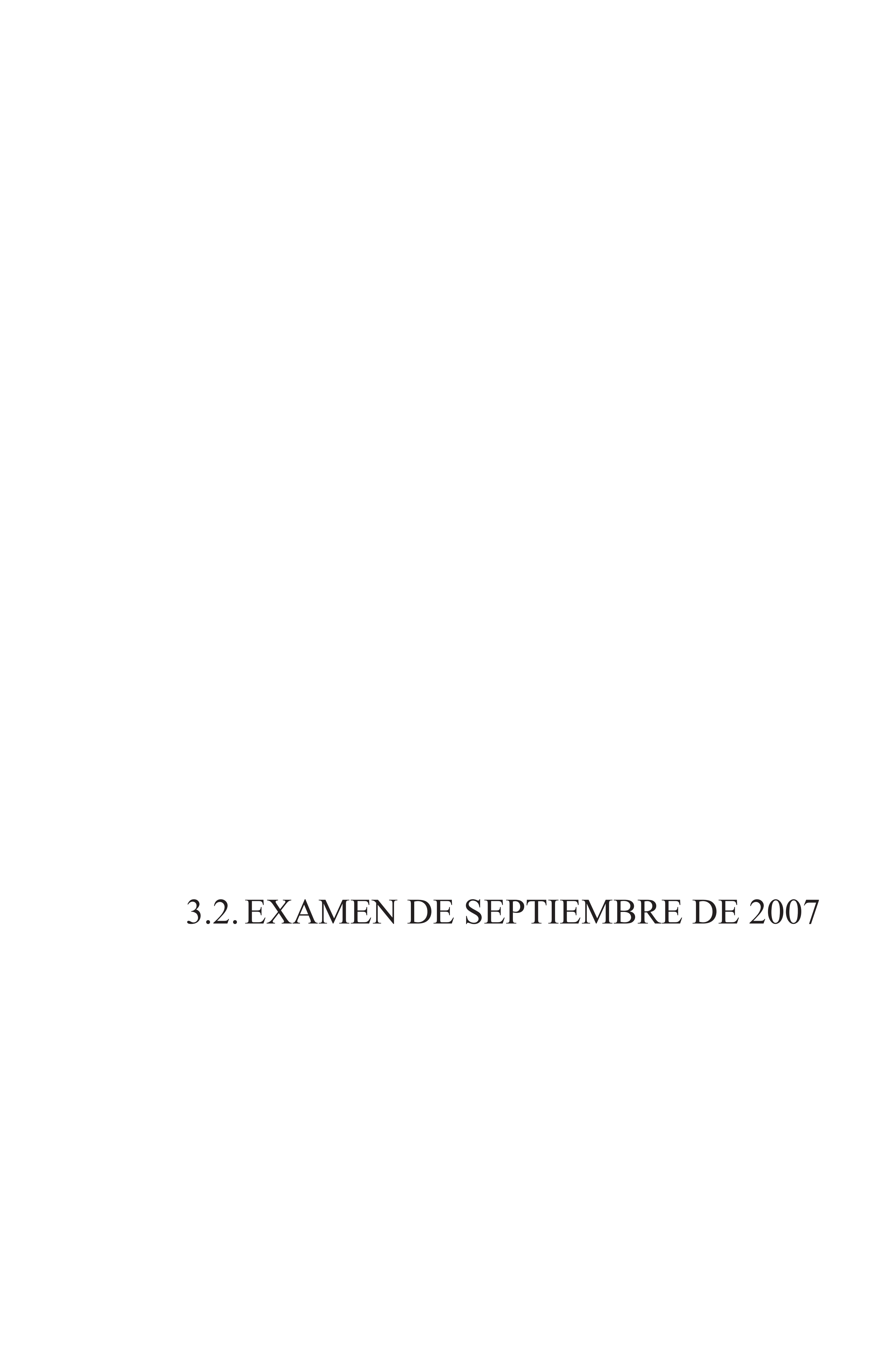
Este valor es negativo como corresponde al proceso espontáneo que tiene lugar en una pila galvánica.

c) El potencial de la pila se calcula mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\log Q = E^o - \frac{0,059}{n}\log\frac{\left[Al^{3+}\right]^2}{\left[Cu^{2+}\right]^3}$$

$$\mathbf{E} = 2,02\,V - \frac{0,059}{6}\log\frac{0,2^2}{0,1^3} = \mathbf{2,00\,V}$$

Como el potencial obtenido es positivo, la energía libre de Gibbs es negativa, por lo tanto, se puede decir que el **proceso es espontáneo**, es decir, la **pila es galvánica**.



3.2. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2007

1.- El dicromato potásico, $K_2Cr_2O_7$, oxida el sulfito sódico a sulfato sódico en medio ácido, reduciéndose a iones cromo (III).

a) Ajustar la reacción mediante el método del ion-electrón.

b) Si en un litro de agua se añaden 3,0 g de dicromato potásico y 6,0 g de sulfito sódico, calcular los gramos de sulfato sódico que se obtendrán sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 80 %.

Datos

Mmolar (g/mol): K-39,1; Cr-52,0; O-16,0; H-1,0; Na-23,0; S-32,0

Resolución

a) En este caso hay que tener en cuenta que no se tiene información de todos los reactivos ni productos. No se sabe qué ácido está presente, ni cuáles son los productos exactamente. Se deben ajustar los datos que aporta el enunciado. Sí se puede asignar el número de oxidación al elemento que se oxida y al que se reduce.

$$\overset{+6}{K_2Cr_2O_7} + \overset{+4}{Na_2SO_3} \rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación:} \quad SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$
$$\text{reducción:} \quad Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación:} \quad SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2e^-$$
$$\text{reducción:} \quad 6e^- + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Ya se puede proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$(SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+ + 2e^-)\cdot 3$$
$$6e^- + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$
$$3\,SO_3^{2-} + 3\,H_2O + 14\,H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 3\,SO_4^{2-} + 6\,H^+ + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{K_2Cr_2O_7 + 3\,Na_2SO_3 + 8\,H^+ \rightarrow 3\,Na_2SO_4 + 2\,Cr^{3+} + 4\,H_2O + 2\,K^+}$$

La única incógnita en esta reacción es el ión que acompaña a los H^+ en el ácido, que coincide con el que acompaña a la sal de Cr^{3+}. De todas formas no es necesario conocer esa información, porque actúa como ión espectador y no interviene en las semirreacciones de oxidación y reducción.

b) Los gramos de sulfato sódico a obtener vienen determinados por el reactivo limitante. Para su cálculo se parte de uno de los reactivos y se llega al otro. Por ejemplo, se parte de 3,0 g de dicromato potásico para llegar a gramos de sulfito sódico.

$$3,0\,g\,K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\,mol\,K_2Cr_2O_7}{294,2\,g\,K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{3\,mol\,Na_2SO_3}{1\,mol\,K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{126\,g\,Na_2SO_3}{1\,mol\,Na_2SO_3} =$$
$$= 3,9\,g\,de\,Na_2SO_3$$

Para que reaccionen completamente 3,0 g de dicromato potásico, se necesitan 3,9 de sulfito sódico, como tenemos 6,0 gramos de dicho compuesto, estaría en exceso. Por lo tanto el dicromato potásico es el reactivo limitante.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

También se podría haber planteado el cálculo del reactivo limitante partiendo de 6,0 g de sulfito sódico y calculando los gramos de dicromato potásico necesarios para su reacción completa.

$$6{,}0\text{ g }Na_2SO_3 \cdot \frac{1\text{ mol }Na_2SO_3}{126\text{ g }Na_2SO_3} \cdot \frac{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7}{3\text{ mol }Na_2SO_3} \cdot \frac{294{,}2\text{ g }K_2Cr_2O_7}{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7} =$$

$$= 4{,}7\text{ g de }K_2Cr_2O_7$$

Para que reaccionen los 6,0 g de sulfito sódico, se necesitan 4,7 gramos de dicromato potásico; como sólo hay 3,0 g, éste será el reactivo limitante.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción podría ser el cálculo de la cantidad de un producto que se puede obtener a partir de cada uno de los reactivos presentes. El que dé lugar a la menor cantidad de producto será el limitante.

$$3{,}0\text{ g }K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7}{294{,}2\text{ g }K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{3\text{ mol }Na_2SO_4}{1\text{ mol }K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{142\text{ g }Na_2SO_4}{1\text{ mol }Na_2SO_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{80}{100} = 3{,}5\text{ g de }Na_2SO_4$$

$$6{,}0\text{ g }Na_2SO_3 \cdot \frac{1\text{ mol }Na_2SO_3}{126\text{ g }Na_2SO_3} \cdot \frac{3\text{ mol }Na_2SO_4}{3\text{ mol }Na_2SO_3} \cdot \frac{142\text{ g }Na_2SO_4}{1\text{ mol }Na_2SO_4} \cdot$$

$$\cdot \frac{80}{100} = 5{,}4\text{ g de }Na_2SO_4$$

De nuevo se deduce que el reactivo limitante es el dicromato potásico, ya que a partir de él se obtiene menor cantidad de sulfato sódico que partiendo del sulfito sódico.

Los gramos de sulfato sódico que se obtienen se acaban de calcular a partir del reactivo limitante, por lo tanto serían **3,5 g de Na_2SO_4.**

2.- a) Escribe los números cuánticos de todos los electrones del átomo de nitrógeno (Z=7).

b) Explica qué tipo de enlace se dará y porqué en:

Agua.

NaCl.

Amoniaco.

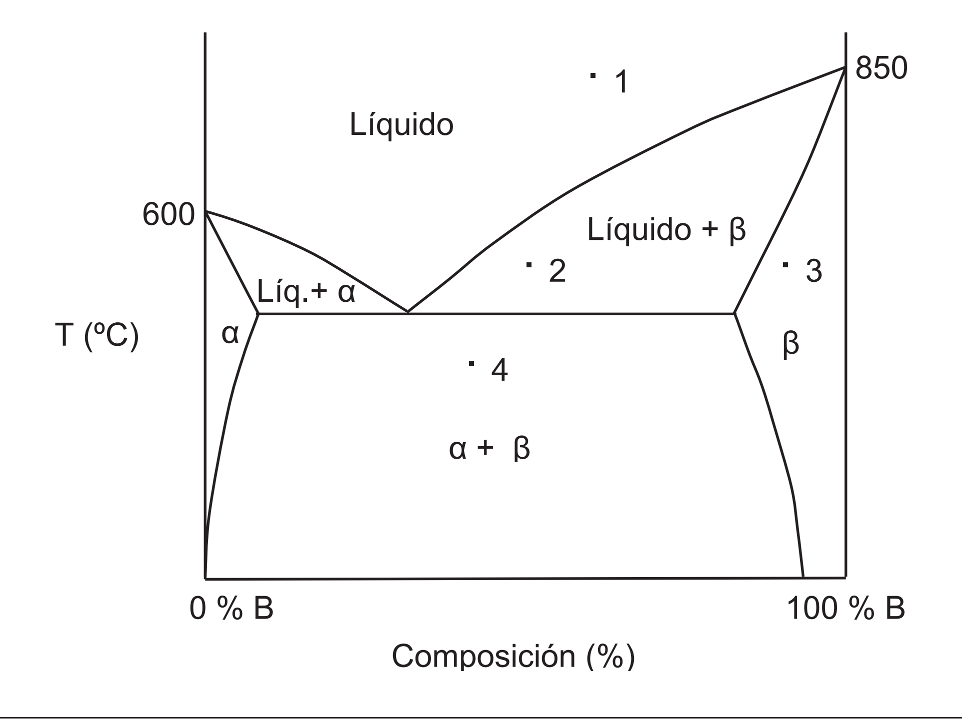
Hierro.

c) Indicar en los puntos 1, 2, 3 y 4:

Fases presentes.

Composición de dichas fases.

Porcentaje de las mismas.



Resolución

a) El número cuántico n indica el nivel de energía. El número cuántico l indica el subnivel y la forma de los orbitales y toma valores de 0 hasta n-1. El número cuántico m indica la orientación espacial de los orbitales y toma valores de –l a l pasando por el cero. Por último, el número cuántico s indica el sentido de giro o spin del electrón en un orbital y toma dos

posibles valores (+1/2 y -1/2) para cada valor de l. Según esto, en la siguiente tabla aparecen los valores de los números cuánticos de los siete electrones del nitrógeno.

Electrón	n (nivel)	l (tipo de orbital)	m (orientación)	s (giro)
1 **2**	1	0 (s)	0	+1/2 -1/2
3 **4**	2	0 (s)	0	+1/2 -1/2
5 **6** **7**	2	1 (p)	-1 0 +1	+1/2 +1/2 +1/2

El principio de máxima multiplicidad de Hund establece que cuando en un subnivel existen varios orbitales (por ejemplo, en el subnivel l =1, existen 3 orbitales p), en primer lugar se semiocupan todos los orbitales para después completarlos emparejando los spines de los electrones. Por ese motivo, los tres últimos electrones ocupan los tres orbitales p.

b) Como el enunciado no especifica si se refiere a enlaces intermoleculares o intramoleculares, en los casos en los que se den los dos tipos de enlaces, habrá que explicar los dos.

1. La formación de una molécula de agua se da mediante dos enlaces covalentes hidrógeno-oxígeno. Cada átomo de oxígeno comparte un par de electrones con dos átomos de hidrógeno.

Por otra parte, la unión entre dos moléculas de agua se lleva a cabo mediante fuerzas intermoleculares, en concreto puentes de hidrógeno, ya que se une un átomo de hidrógeno de una de las moléculas de agua con un átomo de oxígeno (muy electronegativo y de pequeño tamaño) de otra.

2. El cloruro sódico es un compuesto que se forma mediante enlaces iónicos. En este caso los átomos de sodio ceden un electrón a los átomos de cloro, formándose Na^+ y Cl^-. Estos iones se unen mediante fuerzas electrostáticas dando lugar a estructuras cristalinas.

3. El caso del amoniaco es muy similar al del agua. La formación de una molécula de amoniaco se da mediante tres enlaces covalentes hidrógeno-

nitrógeno. Cada átomo de nitrógeno comparte un par de electrones con tres átomos de hidrógeno.

Al igual que el agua, la unión entre dos moléculas de amoniaco se lleva a cabo mediante fuerzas intermoleculares, en concreto puentes de hidrógeno, ya que se une un átomo de hidrógeno de una de las moléculas de amoniaco con un átomo de nitrógeno (muy electronegativo y de pequeño tamaño) de otra.

4. El hierro que es un metal, se forma mediante enlace metálico. Los átomos de hierro ceden electrones a una masa electrónica global y los cationes de hierro se ordenan dando lugar a estructuras tridimensionales.

c) Véase la resolución del apartado c) del ejercicio 2 del examen de junio del 2007.

3.- La Kc para la siguiente reacción a 25 ºC: N_2O_4 (g) $\leftrightarrow$ 2 NO_2 (g) es $4{,}66 \cdot 10^{-3}$. Si se introducen 0,8 moles de N_2O_4 en un recipiente de 1 L a 25 ºC:

a) Calcular la concentración de cada gas en el equilibrio.

b) ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones de equilibrio si el volumen se reduce a la mitad manteniendo la temperatura constante?

Resolución

a) Como el volumen del sistema es 1 L, el número de moles coincide con el de concentración molar. Por lo tanto, para el cálculo de las concentraciones en el equilibrio:

$$
\begin{array}{lccc}
 & N_2O_4(g) & \leftrightarrow\ 2\,NO_2(g) & \\
\text{Inicio:} & 0{,}8 & ----- & (M) \\
\text{Cambio:} & -x & +2x & (M) \\
\text{Equilibrio:} & 0{,}8-x & 2x & (M)
\end{array}
$$

Sustituyendo dichos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = 4,66\cdot 10^{-3} = \frac{\left[NO_2\right]^2}{\left[N_2O_4\right]} = \frac{(2x)^2}{0,8 - x} \quad \Rightarrow \quad x = 3\cdot 10^{-2}\ M$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$\left[\mathbf{NO_2}\right] = 2\,x = \mathbf{6\cdot 10^{-2}\ M}$$

$$\left[\mathbf{N_2O_4}\right] = 0,8 - x = \mathbf{0,77\ M}$$

b) Al disminuir el volumen del sistema, aumenta la presión total y el sistema, según el principio de Le Châtelier, tiende a evolucionar hacia donde menor número de moles gaseosos se produzcan. En este caso, la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en productos es 2 y esa misma suma en reactivos es 1, luego el sistema evolucionará **hacia la izquierda** para alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

El razonamiento anterior, se puede hacer de otra manera. Al disminuir el volumen a la mitad, sin modificar el resto de las variables; las concentraciones en el equilibrio calculadas anteriormente aumentan al doble. Por lo tanto hay que pensar que el equilibrio alcanzado anteriormente se ha roto, debiendo plantear una nueva situación inicial que desembocará, en una nueva situación de equilibrio.

	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrow$	$2\,NO_2(g)$	
Inicio:	1,54		0,12	(M)

Para saber hacia donde evoluciona el sistema para alcanzar el equilibrio, hay que calcular el cociente de reacción (Qc) y relacionarlo con la constante de equilibrio (Kc).

$$Q_c = \left(\frac{\left[NO_2\right]^2}{\left[N_2O_4\right]}\right)_o = \frac{(0,12)^2}{1,54} = 9,35\cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad Q_c > K_c$$

Por lo tanto, el sistema evolucionará hacia la izquierda disminuyendo el valor del cociente de reacción hasta que se iguale al de la constante; es

decir, disminuyendo la concentración de dióxido de nitrógeno y aumentando la de tetraóxido de nitrógeno.

A partir de cualquiera de las dos estrategias anteriores, el nuevo planteamiento para el equilibrio sería el siguiente:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2\,NO_2(g)$$

	N_2O_4	NO_2	
Inicio:	1,54	0,12	(M)
Cambio:	+x	-2x	(M)
Equilibrio:	1,54 + x	0,12 - 2x	(M)

Sustituyendo dichos valores en la expresión de la constante de equilibrio, cuyo valor no se ve modificado al no variar la temperatura:

$$K_c = 4,66 \cdot 10^{-3} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0,12 - 2x)^2}{1,54 + x} \quad \Rightarrow \quad x = 1,7 \cdot 10^{-2}\ M$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\mathbf{NO_2}] = 0,12 - 2\,x = \mathbf{8,6 \cdot 10^{-2}\ M}$$

$$[\mathbf{N_2O_4}] = 1,54 + x = \mathbf{1,56\ M}$$

4.- Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones y los valores de ΔH^o (T= 25 ºC), calcular el calor de reacción para el siguiente proceso a 25 ºC y 1 atmósfera:

$$C_2H_4\ (g) + H_2O\ (l) \rightarrow C_2H_5OH\ (l)$$

Datos

1- $C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 3\ H_2O(l) + 2\ CO_2(g)$ (ΔH^o= -1.367 kJ)

2- $C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O\ (l)$ (ΔH^o= -1.411 kJ)

Resolución

Para el cálculo del calor de reacción se aplicará la ley de Hess que establece que la variación del calor en una reacción es la misma independiente del camino por el cual transcurre. Hay que tener en cuenta dos reglas básicas:

- Si la ecuación química se invierte, el signo de ΔH también.
- Si las coeficientes estequiométricos son multiplicados/divididos por un factor, se multiplica/divide la ΔH por el mismo.

En este caso, para conseguir la reacción de la que piden el calor de reacción se pueden combinar las otras dos de esta manera:

$$(-1)\ 3\,H_2O(l) + 2\,CO_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(l) + 3\,O_2 \qquad \Delta H^o = 1.367\ kJ$$

$$(2)\ C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^o = -1.411\ kJ$$

$$C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) \qquad \mathbf{\Delta H_r^o = -44\ kJ}$$

Por lo tanto la reacción planteada en el problema es exotérmica y su variación de entalpía o calor de reacción es de 44 kJ.

5.- Dada la siguiente reacción espontánea: $2\,Cu + PtCl_6^{2-} \rightarrow 2\,Cu^+ + PtCl_4^{2-} + 2\,Cl^-$ y sabiendo que $[PtCl_6^{2-}] = 1{\cdot}10^{-2}$ M, $[Cu^+] = [Cl^-] = 1{\cdot}10^{-3}$ M, $[PtCl_4^{2-}] = 2{\cdot}10^{-5}$ M, calcular:

a) La constante de equilibrio Kc a 25 ºC.

b) La variación de la energía libre de Gibbs a la misma temperatura.

Datos

$E^o(Cu^+/Cu)$= 0,521 V; $E^o\ (PtCl_6^{-2}/PtCl_4^{-2})$= 0,680 V; F= 96.500 C/mol e^-

Resolución:

a) Para el cálculo de la constante de equilibrio, se aplica la ecuación de Nernst.

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q$$

Esta ecuación en condiciones de equilibrio (E= 0 V y Q = K) se transforma en:

$$E^o = \frac{0,059}{n} \cdot \log K$$

Sabiendo que E^o es:

$$E^o = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo}$$

Se debe saber cuál es el compuesto que se reduce y cuál el que se oxida. El de mayor potencial de reducción se reduce, es decir, el platino y el cobre se oxida. Esto mismo se deduce al observar la reacción. Por lo tanto:

$$E^o = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = 0,680\ V + (-0,521)\ V = 0,159\ V$$

Teniendo en cuenta que el número de moles de electrones que se intercambian en el proceso son 2:

$$0,159 = \frac{0,059}{2} \cdot \log K \quad \Rightarrow \quad \mathbf{K = 2,5 \cdot 10^5}$$

b) Para el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs, se aplica la siguiente expresión:

$$\Delta G = - n \cdot E \cdot F$$

El potencial se calcula a partir de la ecuación de Nernst:

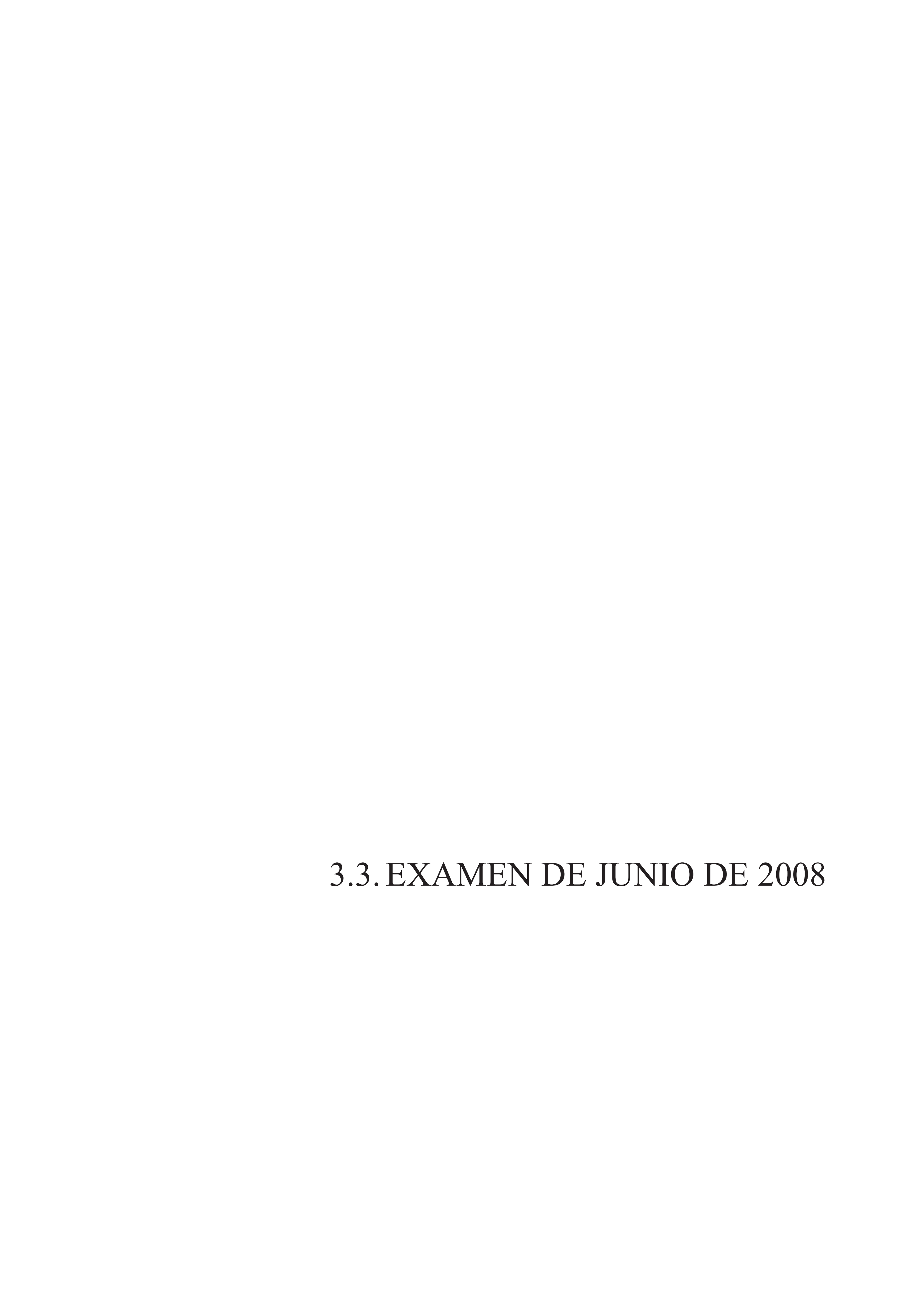
$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{\left[Cl^-\right]^2 \cdot \left[PtCl_4^{-2}\right] \cdot \left[Cu^+\right]^2}{\left[PtCl_6^{-2}\right]}$$

$$E = 0,159 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{\left[10^{-3}\right]^2 \cdot \left[2 \cdot 10^{-5}\right] \cdot \left[10^{-3}\right]^2}{\left[10^{-2}\right]} = 0,593\ V$$

Por lo tanto, y sabiendo que el número de electrones que se intercambian en el proceso global son dos, n=2:

$$\mathbf{\Delta G} = -\ n \cdot E \cdot F = -\ 2\ \text{mol}\ e^{-} \cdot 0{,}593\ \text{V} \cdot 96.500\ \text{C/mol}\ e^{-} = \mathbf{-\ 1{,}14 \cdot 10^{5}\ J}$$

El valor es negativo como corresponde a un proceso espontáneo.



3.3. EXAMEN DE JUNIO DE 2008

1.- Se dispone de 4,0 g de una muestra de mineral que contiene óxido de manganeso (IV). Se trata dicho mineral con una disolución de ácido clorhídrico, originándose cloruro de manganeso (II), cloro gas y agua.

a) Ajustar las semireacciones y la reacción global que tienen lugar.

b) Si se recogen 750 mL de cloro gas sobre agua a 20 ºC y 760 mm Hg, siendo el rendimiento de la reacción del 75%, calcular la pureza en óxido de manganeso (IV) del mineral.

c) ¿Cuál será el volumen de disolución concentrada de ácido clorhídrico de densidad 1,19 g/mL y una pureza del 36% necesario para tratar el mineral si se quiere añadir ácido clorhídrico en exceso en una cantidad correspondiente a tres veces la cantidad estequiométrica?

Datos

Mmolar (g/mol): Mn-55,0; Cl-35,5; O-16,0; H-1,0; Cl- 35,5; $P_v(H_2O$, 20 ºC)= 18,0 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) Primeramente se debe asignar el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+4\ -2}{MnO_2} + \overset{+1\ -1}{HCl} \rightarrow \overset{+2\ -1}{MnCl_2} + \overset{0}{Cl_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$$

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación:} \quad Cl^- \rightarrow Cl_2$$
$$\text{reducción:} \quad MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación:} \quad 2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$\text{reducción:} \quad MnO_2 + 4\,H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$$

Ya se puede proceder a sumar las semirreacciones:

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$MnO_2 + 4\,H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O$$
$$\overline{2\,Cl^- + MnO_2 + 4\,H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2\,H_2O}$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

b) La pureza de un mineral en un compuesto es el porcentaje de dicho compuesto en el mineral. En este caso se tienen 4,0 g de mineral y se debe conocer cuantos gramos son realmente MnO_2. Los gramos de este óxido presentes en los 4,0 g de muestra coinciden con los gramos que han reaccionado para producir el volumen de cloro al que hace referencia el enunciado. Por lo tanto:

$$\text{pureza (\%)} = \frac{\text{gramos de MnO}_2}{4{,}0\ \text{gramos de mineral}} \cdot 100$$

Para calcular los gramos de óxido de manganeso (IV) que reaccionan, ser deben calcular los moles de cloro que se han producido. Se sabe que se recogen 750 mL sobre agua a 20ºC y 760 mm de Hg. Para ello se debe aplicar la ecuación de los gases ideales.

$$P_{Cl_2} V = n_{Cl_2} RT \qquad \text{sabiendo que}: P_{Cl_2} = P_T - P_{v,H_2O}$$

$$(P_T - P_{v,H_2O}) \cdot V = n_{Cl_2} RT$$

$$\left[(760-18)\,\text{mm Hg} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}}\right] . 0{,}75\,\text{L} = n_{Cl_2} . 0{,}082\,\frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} . 293\,\text{K}$$

$$n_{Cl_2} = 0{,}03\,\text{mol}\,Cl_2$$

Sabiendo que se obtienen 0,03 moles de cloro hay que calcular los gramos de MnO_2 que han tenido que reaccionar para ello.

$$0,03 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{87 \text{ g MnO}_2}{1 \text{ mol MnO}_2} \cdot \frac{100}{75} = 3,5 \text{ g MnO}_2$$

Por lo tanto, la pureza es:

$$\textbf{pureza (\%)} = \frac{3,5 \text{ g de MnO}_2}{4,0 \text{ g de mineral}} \cdot 100 = \textbf{87\%}$$

c) Para calcular el volumen de disolución de HCl, se puede partir de los moles de cloro producidos.

$$0,03 \text{ mol Cl}_2 \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g dis. HCl}}{36 \text{ g HCl}} \cdot \frac{1 \text{ mL dis. HCl}}{1,19 \text{ g dis. HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{100}{75} = 13,6 \text{ mL disolución de HCl}$$

Realmente el volumen de disolución de HCl que se ha añadido es tres veces el estequiométricamente necesario, es decir, tres veces el que se acaba de calcular.

$$\textbf{V dis. HCL añadido} = 3 \cdot \text{V dis. HCl estequiométrico} = 3 \cdot 13,6 \text{ mL} = \textbf{40,8 mL}$$

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Para calcular el volumen de disolución de HCl, se podía haber partido de los gramos de óxido de manganeso (IV) que reaccionan, ya calculados anteriormente.

$$3,5 \text{ g MnO}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol MnO}_2}{87 \text{ g MnO}_2} \cdot \frac{4 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol MnO}_2} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{100 \text{ g dis. HCl}}{36 \text{ g HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1 \text{ mL dis. HCl}}{1,19 \text{ g dis. HCl}} = 13,6 \text{ mL dis. HCl (36\%)}$$

Como antes, el volumen de disolución de HCl que se ha añadido es tres veces el calculado:

$$\text{V dis. HCL añadido} = 3 \cdot \text{V dis. HCl estequiométrico} = 3 \cdot 13,6 \text{ mL} = 40,8 \text{ mL}$$

2.- a) Dados los elementos X, Y, Z y T con números atómicos 17, 33, 19 y 48 respectivamente, resolver las siguientes cuestiones: **1.-** Escribir para cada uno de ellos la configuración electrónica; **2.-** Situarlos en el sistema periódico; **3.-** Razonar los iones más estables que pueden formar cada uno de ellos.

b) Razonar qué tipo de fuerza (intermolecular e intramolecular) cabe esperar para formar las siguientes sustancias: dicloruro de magnesio, cloro, amoniaco y cobre.

Resolución

a) 1. Para escribir la configuración electrónica de cada uno de los elementos, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller:

$1s^2$							
$2s^2$	$2p^6$						
$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$					
$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$				
$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$			
$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$		
$7s^2$	$7p^6$	$7d^{10}$	$7f^{14}$	$7g^{18}$	$7h^{22}$	$7i^{26}$	
$8s^2$	$8p^6$	$8d^{10}$	$8f^{14}$	$8g^{18}$	$8h^{22}$	$8i^{26}$	$8j^{30}$

X, 17 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
Y, 33 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$
Z, 19 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$
T, 48 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}$

2. Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar:

- Periodo, que viene dado por el valor del número cuántico principal, n, más elevado de la configuración electrónica;
- Grupo, cuyo número expresado en números romanos viene dado por los electrones situados en el último nivel energético y cuya letra viene dada por el tipo de orbitales que se están completando;
- Carácter metálico, en función de la situación del elemento en la tabla periódica; y

- En función del tipo de orbitales que se están completando: si es representativo (orbitales s o p), transición (orbitales d) o de transición interna (orbitales f).

Resumiendo:

X, periodo 3, grupo VIIA (halógeno), no metal, representativo.
Y, periodo 4, grupo VA (nitrogenoide), metaloide, representativo.
Z, periodo 4, grupo IA (alcalino), metal, representativo.
T, periodo 5, grupo IIB, metal de transición.

3. Los iones se forman a partir del átomo de un elemento eléctricamente neutro, mediante la pérdida o ganancia de electrones, para lograr una configuración electrónica más estable que la inicial:

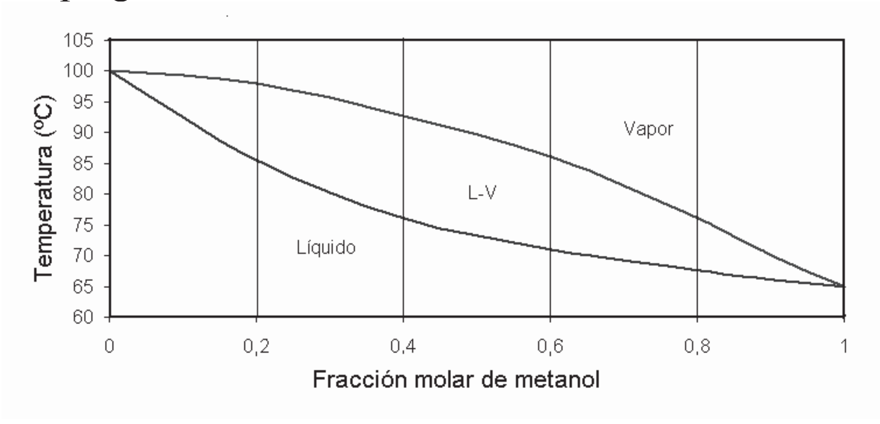
- Al elemento X le falta un electrón para completar el nivel energético 3, por lo que su tendencia es ganar un electrón para formar el anión X^-.
- El elemento Y puede ganar 3 electrones para formar al anión Y^{3-}, pero también puede perder sus 3 últimos electrones para formar el catión Y^{3+}.
- El elemento Z pierde el electrón de su último nivel energético para formar el catión Z^+.
- El elemento T pierde los dos electrones de su último nivel energético (5s) para dar el catión T^{2+}.

b) Tras formular cada sustancia se especifican sus fuerzas intramoleculares (enlace químico entre átomos para formar compuestos químicos) e intermoleculares (mediante las que dos o más moléculas se mantienen unidas):

- **$MgCl_2$.** Para formar esta sustancia se combina un átomo de magnesio con dos de cloro, mediante enlace iónico, dada la gran diferencia de electronegatividad entre ambos elementos. El cloro gana un electrón para formar el anión Cl^- y el del magnesio pierde dos electrones para formar el catión Mg^{2+}. Las fuerzas intermoleculares son electrostáticas, ya que se dan fuerzas de atracción y repulsión entre iones.
- **Cl_2.** Para formar esta molécula se combinan dos átomos de cloro, mediante enlace covalente, ya que la diferencia de electronegatividad entre ambos átomos es nula y ninguno de ellos tiende a atraer los electrones. Las fuerzas intermoleculares son de tipo van der Waals entre dipolos inducidos, ya que las moléculas de cloro son apolares.

- **NH_3.** Para formar el amoniaco se combina un átomo de nitrógeno con tres de hidrógeno mediante enlace covalente, ya que la diferencia de electronegatividad entre ambos elementos es pequeña. Entre moléculas de amoniaco se dan puentes de hidrógeno, ya que el átomo de nitrógeno es electronegativo y lo suficientemente pequeño para que esto ocurra.
- **Cu.** Tanto las fuerzas intramoleculares como intermoleculares que se dan en el cobre son de tipo metálico.

3.- El diagrama de la figura corresponde al diagrama de fases de la mezcla binaria metanol-agua a presión atmosférica. Contestar de forma razonada a las siguientes preguntas:



a) ¿Cuál es la sustancia más volátil y por qué?

b) Al destilar una mezcla de agua-metanol de fracción molar de metanol de 0,2:

- ¿A qué temperatura empieza a hervir la mezcla?
- ¿Qué composición tiene el vapor obtenido?
- Si se condensa el vapor destilado en el apartado anterior y se vuelve a evaporar, ¿Qué composición tiene el vapor obtenido en este caso?

c) Explicar de manera detallada qué proceso ha tenido lugar y la variación en la composición del destilado a lo largo del proceso.

d) Se dispone de una mezcla metanol-agua que contiene un 50% de metanol a 80 ºC:

¿Cuántas fases podemos encontrar y cuales son?
¿Qué composición tiene cada una de ellas?
¿Qué porcentaje hay de cada una de las fases?

Datos

En el problema se presenta el diagrama de fases (temperatura frente a fracción molar) de la mezcla binaria metanol-agua a presión atmosférica, donde se muestran:

- Las curvas de vaporización y condensación.
- La zona delimitada por ambas curvas (donde existen dos fases, líquido y vapor) y las zonas donde todo es vapor y todo es líquido.

Resolución

a) La sustancia más volátil es aquella que tiene un punto de ebullición menor. Por tanto, se debe hallar la temperatura de ebullición para cada uno de los componentes que forman la mezcla binaria.

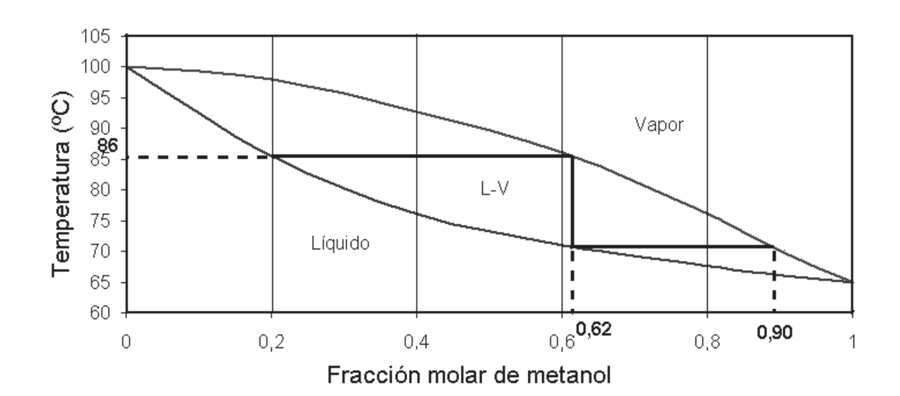
- Para una fracción molar de metanol $x_{metanol} = 0$, se tiene agua pura. En el diagrama se puede leer $T_{ebullición,agua} = 100$ ºC.
- Para una fracción molar de metanol $x_{metanol} = 1$, se tiene metanol puro. En el diagrama se puede leer $T_{ebullición,metanol} = 65$ ºC.

Por lo tanto, **la sustancia más volátil es el metanol.**

b) Al destilar una mezcla binaria de agua-metanol cuya fracción molar de metanol es de 0,2, ésta se calienta.

- La temperatura aumenta, manteniéndose la composición constante, hasta llegar a la línea de vaporización, cuando se produce la primera burbuja de vapor y la mezcla empieza a evaporarse, a la **temperatura de ebullición**: **86 ºC**.
- Para conocer la composición del vapor debe trazarse una recta horizontal, ya que el cambio de fase ocurre a temperatura constante. En el punto en el que dicha recta corte con la curva de condensación se lee la composición de la fase vapor: $\mathbf{x_{metanol} = 0,62}$ y $\mathbf{x_{agua} = 0,38}$.
- El vapor obtenido se condensa hasta que la recta vertical trazada corte con la línea de vaporización. La composición del líquido es la misma que la del vapor: $x_{metanol} = 0,62$ y $x_{agua} = 0,38$.
- Si se evapora la mezcla líquida anterior, para conocer la composición de la fase vapor se traza una recta horizontal a temperatura constante. En el punto en el que corta con la línea de condensación se lee la composición de la fase vapor: $\mathbf{x_{metanol} = 0,90}$ y $\mathbf{x_{agua} = 0,10}$.

Las composiciones y temperaturas se han señalado en la siguiente figura:



c) El proceso que ocurre es la **destilación fraccionada**. El destilado recogido se va enriqueciendo en el componente más volátil, el metanol y el residuo se enriquece en el componente menos volátil, el agua.

d) La mezcla que contiene una fracción molar de metanol de 0,5 a 80 ºC se encuentra en la zona delimitada por las curvas de vaporización y condensación, por lo se encuentran **dos fases: líquido y vapor**.

- Para hallar la composición de cada fase se traza una recta horizontal:
  - La composición de la fase líquida es: $\mathbf{x_{metanol} = 0{,}32}$; $\mathbf{x_{agua} = 0{,}68}$.
  - La composición de la fase vapor es: $\mathbf{x_{metanol} = 0{,}72}$; $\mathbf{x_{agua} = 0{,}28}$.

- Para encontrar que porcentaje hay de cada una de las fases se aplica la ley de la palanca:

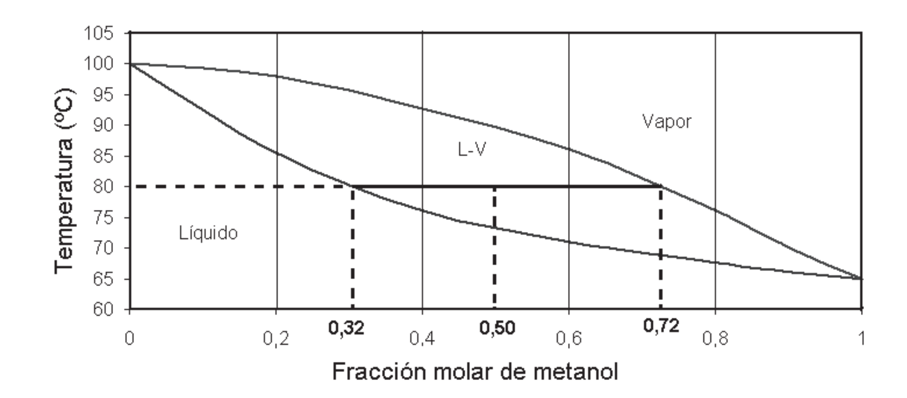
$$\mathbf{\%L} = \frac{x_{vapor} - x_{mezcla}}{x_{vapor} - x_{líquido}} \cdot 100 = \frac{0{,}72 - 0{,}50}{0{,}72 - 0{,}32} \cdot 100 = \mathbf{55\%}$$

El 55% es líquido de composición $x_{metanol} =$ 0,32 y el 45% (100%-55%) es vapor de composición $x_{metanol} =$ 0,72.

El porcentaje del vapor también puede calcularse:

$$\mathbf{\%V} = \frac{x_{mezcla} - x_{líquido}}{x_{vapor} - x_{líquido}} \cdot 100 = \frac{0{,}50 - 0{,}32}{0{,}72 - 0{,}32} \cdot 100 = \mathbf{45\%}$$

Las composiciones de las fases se han señalado en la siguiente figura:



4.- A 425 ºC la Kc para el equilibrio: $I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2\,HI(g)$ vale 54,8.

a) Calcular las concentraciones en el equilibrio si en un reactor de 20 L de capacidad se introducen 15 moles de iodo, 2 moles de hidrógeno y 25 moles de ioduro de hidrógeno.

b) Calcular las nuevas concentraciones en el equilibrio si el volumen se reduce a la mitad.

c) Calcular la presión total del recipiente en estas nuevas condiciones.

d) Sabiendo que la entalpía estándar de la reacción es 26,1 kJ/mol, ¿hacia dónde se desplazará el equilibrio si disminuye la temperatura a 350 ºC?

Resolución:

a) Para conocer hacia donde se desplazará el sistema se calcula el cociente de reacción, Q_c, en las condiciones iniciales y se compara con la constante de equilibrio, K_c. Las concentraciones iniciales son:

$$[I_2] = \frac{15}{20} = 0{,}75 \text{ mol/L}; \; [H_2] = \frac{2}{20} = 0{,}10 \text{ mol/L}; \; [HI] = \frac{25}{20} = 1{,}25 \text{ mol/L}$$

$$Q_c = \left[\frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]}\right]_o = \frac{(1{,}25)^2}{0{,}75 \cdot 0{,}10} = 20{,}8$$

Debido que Qc< Kc el sistema evoluciona hacia la derecha de la siguiente manera:

$$I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow 2\,HI(g)$$

Inicio:	0,75	0,10	1,25	(M)
Cambio:	-x	-x	+2x	(M)
Equilibrio:	0,75-x	0,10-x	1,25+2x	(M)

Por lo tanto, en el equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{(1,25+2x)^2}{(0,75-x)\cdot(0,10-x)} = 54,8 \qquad x= 0,05\ M$$

Y las concentraciones en el equilibrio son:

$[I_2]$= 0,75 – 0,05 = **0,70 mol/L**

$[H_2]$= 0,10 – 0,05 = **0,05 mol/L**

[HI]= 1,25 + 2·0,05 = **1,35 mol/L**

b) Al disminuir el volumen del reactor aumenta la presión total y según el principio de Le Châtelier, el sistema evolucionará hacia donde menor número de moles gaseosos se produzcan. En este caso, la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en reactivos y en productos es el mismo valor, luego no se modifica el equilibrio. Las nuevas concentraciones son el doble que las anteriores, puesto que el volumen se ha reducido a la mitad, sin que se modifiquen el resto de variables:

$[I_2]$ = 1,40 mol/L; **$[H_2]$ = 0,10 mol/L**; **[HI] = 2,70 mol/L**

c) La presión total en estas nuevas condiciones puede calcularse mediante la ecuación de estado de los gases ideales: P V = n R T

El número de moles totales es la suma de los moles de I_2, H_2 y HI, 42,1 moles:

n_{I_2} = 1,40·10= 14,0 moles

n_{H_2} = 0,10·10= 1,0 moles

n_{HI}= 2,71·10= 27,1 moles

$$\mathbf{P} = \frac{42{,}1\ \text{mol}\cdot 0{,}082\,\text{atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}\cdot(425+273)\,\text{K}}{10\,\text{L}} = \mathbf{241{,}0\ atm}$$

d) La entalpía estándar de la reacción tiene valor positivo, por tanto, la reacción es endotérmica. Al disminuir la temperatura de 425 ºC a 350 ºC, según el principio de Le Châtelier la reacción tiende a desplazarse netamente hacia el lado exotérmico, es decir, **hacia la izquierda**, consumiendo HI y produciendo I_2 e H_2.

5.- Durante 3 horas se hace pasar una corriente eléctrica constante a través de dos celdas electrolíticas colocadas en serie. Un electrolito consiste en una disolución de nitrato de plata y el otro en una disolución de sulfato de cobre (II). Si en el cátodo de la primera se deposita 0,60 g de plata metálica:

a) ¿Cuántos culombios pasan a través de las dos disoluciones?

b) ¿Cuántos gramos de cobre se depositan?

c) ¿Cuál fue la intensidad de corriente durante la electrólisis?

d) Además de los metales anteriores, ¿qué otra sustancia se obtiene? y ¿en qué cantidad?

Datos

Molar (g/mol): Ag-107,9; Cu-63,5; N-14; O-16,0; S-32,0; F= 96.500 C/mol e^-

Resolución

a) La carga eléctrica, o los columbios que pasan a través de las disoluciones, se calcula de la siguiente manera:

$$Q = n\cdot F$$

Donde F es la constante de Faraday y n el número de moles de electrones que son necesarios para que se produzca la deposición de la plata. Para el cálculo, hay que tener en cuenta la estequiometría de las reacciones. El nitrato de plata se disocia totalmente en disolución acuosa (α=1):

$$AgNO_3(s) \overset{H_2O}{\rightarrow} Ag^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

La plata se deposita en el cátodo según la siguiente reacción:

$$Ag^+(ac) + 1e^- \rightarrow Ag(s)$$

Partiendo de la cantidad de plata depositada:

$$0,60 \text{ g Ag} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{107,9 \text{ g Ag}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Ag}} = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^-$$

$$\mathbf{Q} = 96.500 \text{ C/mol e}^- \cdot 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^- = \mathbf{536,11\ C}$$

b) Para calcular la cantidad de cobre depositada hay que tener en cuenta la estequiometría de la reacción. El sulfato de cobre (II) se disocia totalmente en disolución acuosa (α=1):

$$CuSO_4(s) \overset{H_2O}{\rightarrow} Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

El cobre se deposita en el cátodo:

$$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

El número de moles de electrones que pasan a través de las dos disoluciones es el mismo, puesto que están colocadas en serie:

$$5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = \mathbf{0,18\ g\ Cu\ depositados}$$

c) Para calcular la intensidad de la corriente:

$$Q = I \cdot t$$

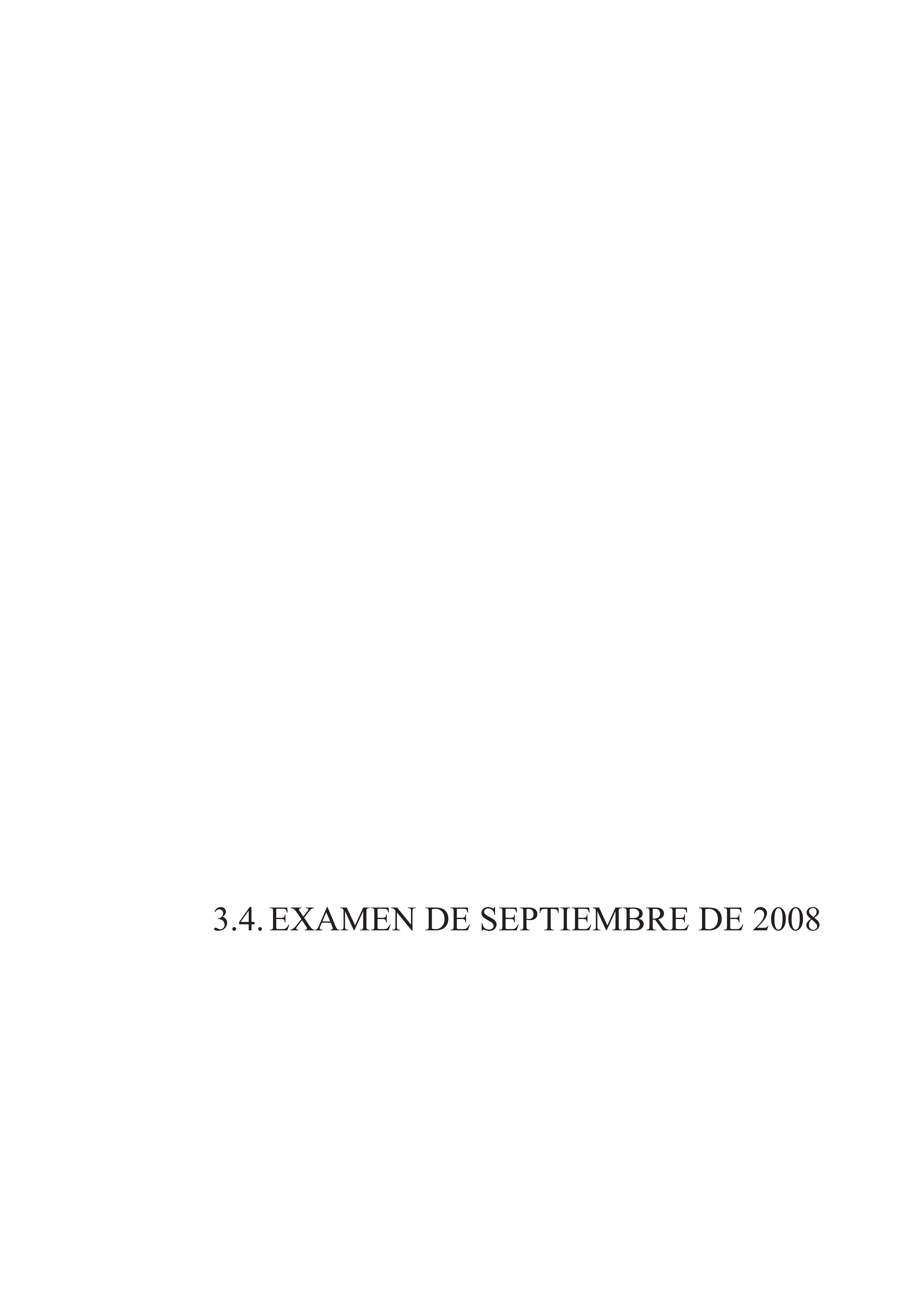
donde Q es la cantidad de carga eléctrica en culombios, I la intensidad de la corriente en amperios y t el tiempo en segundos:

$$\mathbf{I} = \frac{536{,}11\,\text{C}}{(3\cdot 3600)\,\text{s}} = \mathbf{0{,}05\ A}$$

d) Para determinar qué sustancia se deposita en el ánodo, hay que estudiar cuales son las reacciones de oxidación. De las especies presentes en las disoluciones, Ag^{+} y Cu^{2+} se reducen y NO_3 y SO_4^{2-} no pueden oxidarse más. Por tanto, tendrá lugar la oxidación del agua con producción de oxígeno:

$$H_2O\ (l) \rightarrow O_2\ (g) + 4\ H^{+}(ac) + 4e^{-}$$

$$5{,}56\cdot 10^{-3}\,\text{mol e}^{-} \cdot \frac{1\,\text{mol O}_2}{4\,\text{mol e}^{-}} \cdot \frac{32\,\text{g O}_2}{1\,\text{mol O}_2} = \mathbf{0{,}044\ g\ O_2}$$



3.4. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2008

1.- Haciendo reaccionar una disolución de ácido clorhídrico de densidad 1,175 g/mL y del 35,2% de pureza con piedra caliza del 70% en carbonato cálcico, se obtienen 2,0 g de cloruro cálcico, además de dióxido de carbono y agua, siendo el rendimiento de la reacción del 65%. Calcular:

a) El volumen de disolución de ácido clorhídrico utilizado.

b) Los gramos de piedra caliza necesarios.

c) El volumen de dióxido de carbono que se obtiene medido sobre agua a 740 mm de Hg de presión y 14 °C de temperatura.

Datos

Mmolar (g/mol): Ca-40,1; Cl-35,5; O-16,0; H-1,0; C-12,0; $P_v(H_2O$, 14 ºC)= 12,0 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K

Resolución

a) El ajuste de la reacción que propone el enunciado es directo. No es necesario acudir a ningún método específico de ajuste.

$$2\,HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

El cálculo del volumen de disolución de HCl utilizado se realiza a partir de los 2,0 g de cloruro cálcico obtenidos.

$$2{,}0\text{ g CaCl}_2 \cdot \frac{1\text{ mol CaCl}_2}{111{,}1\text{ g CaCl}_2} \cdot \frac{2\text{ mol HCl}}{1\text{ mol CaCl}_2} \cdot \frac{36{,}5\text{ g HCl}}{1\text{ mol HCl}} \cdot \frac{100\text{ g dis. HCl}}{35{,}2\text{ g HCl}} \cdot$$

$$\cdot \frac{1\text{ mL dis. HCl}}{1{,}175\text{ g dis. HCl}} \cdot \frac{100}{65} = \mathbf{4{,}9\text{ mL de disolución de HCl }(35{,}2\%)}$$

b) El cálculo de los gramos de piedra caliza se puede realizar a partir de los 2,0 g de cloruro cálcico obtenidos:

$$2{,}0\text{ g CaCl}_2 \cdot \frac{1\text{ mol CaCl}_2}{111{,}1\text{ g CaCl}_2} \cdot \frac{1\text{ mol CaCO}_3}{1\text{ mol CaCl}_2} \cdot \frac{100{,}1\text{ g CaCO}_3}{1\text{ mol CaCO}_3} \cdot \frac{100\text{ g caliza}}{70\text{ g CaCO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{100}{65} = \mathbf{4{,}0\text{ g de caliza}}$$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

Para hacer el cálculo anterior, se podía haber partido del volumen de disolución de HCl calculado en el apartado anterior.

$$4{,}9\ \text{mL dis HCl}\cdot\frac{1{,}175\ \text{g dis. HCl}}{1\ \text{mL dis. HCl}}\cdot\frac{35{,}2\ \text{g HCl}}{100\ \text{g dis. HCl}}\cdot\frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}}\cdot\frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{2\ \text{mol HCl}}\cdot$$

$$\cdot\frac{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}{1\ \text{mol CaCO}_3}\cdot\frac{100\ \text{g caliza}}{70\ \text{g CaCO}_3}=4{,}0\ \text{g de caliza}$$

c) Para calcular el volumen de CO_2 que se obtiene, recogido sobre agua, se aplica la ecuación de los gases ideales. Previamente es necesario conocer los moles obtenidos de dicho compuesto. Para ello se puede partir de los gramos de $CaCl_2$ obtenidos:

$$2{,}0\ \text{g CaCl}_2\cdot\frac{1\ \text{mol CaCl}_2}{111{,}1\ \text{g CaCl}_2}\cdot\frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCl}_2}=0{,}018\ \text{mol de CO}_2$$

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Para hacer el cálculo anterior, se podía haber partido de la cantidad de uno de los dos reactivos calculados anteriormente:

$$4{,}9\ \text{mL dis. HCl}\cdot\frac{1{,}175\ \text{g dis. HCl}}{1\ \text{mL dis. HCl}}\cdot\frac{35{,}2\ \text{g HCl}}{100\ \text{g dis. HCl}}\cdot\frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}}\cdot\frac{1\ \text{mol CO}_2}{2\ \text{mol HCl}}\cdot$$

$$\cdot\frac{65}{100}=0{,}018\ \text{moles de CO}_2$$

$$4{,}0\ \text{g caliza}\cdot\frac{70\ \text{g CaCO}_3}{100\ \text{g caliza}}\cdot\frac{1\ \text{mol CaCO}_3}{100{,}1\ \text{g CaCO}_3}\cdot\frac{1\ \text{mol CO}_2}{1\ \text{mol CaCO}_3}\cdot\frac{65}{100}=0{,}018\ \text{moles de CO}_2$$

El volumen de CO_2 obtenido en las condiciones que especifica el problema se calcula:

$P_{Cl_2} V = n_{Cl_2} RT \qquad \text{sabiendo que}: P_{Cl_2} = P_T - P_{v,\,H_2O}$

$(P_T - P_{v,\,H_2O}) \cdot V = n_{Cl_2} RT$

$$\left[(740 - 12)\,\text{mm Hg} \cdot \frac{1\,\text{atm}}{760\,\text{mm Hg}}\right] . V = 0{,}018\,\text{mol} . 0{,}082\,\frac{\text{atm·L}}{\text{mol·K}} . 287\,\text{K}$$

$\mathbf{V = 0{,}44\ L\ de\ CO_2}$

2.- a) Los elementos A, B y C tienen los números atómicos 17, 36 y 19, respectivamente:
- Escribir la configuración electrónica de cada uno de ellos,
- Situarlos en la tabla periódica especificando a qué periodo, grupo y bloque pertenecen,
- Clasificarlos como metal y no-metal,
- ¿Cuáles son los iones más estables que pueden formar cada uno de ellos?
- ¿Cuáles son los compuestos que pueden formar entre ellos y mediante qué tipo de enlace?

b) Indicar razonadamente qué tipo de enlace químico se da entre las siguientes especies:
- Dos átomos de bromo.
- Dos moléculas de bromo.

c) ¿Entre qué moléculas se dan puentes de hidrógeno? ¿Por qué?.

Resolución

a) Para escribir la configuración electrónica de cada uno de los elementos, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller (ver apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008):

A, 17 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
B, 36 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
C, 19 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar lo explicado en el apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008. Teniendo en cuenta lo anterior:

A, periodo 3, grupo VIIA (halógeno), representativo.
B, periodo 4, grupo VIIIA (gas noble), representativo.
C, periodo 4, grupo IA (alcalino), representativo.

El carácter metálico depende de la situación del elemento en la tabla periódica:

A: no-metal, B: no-metal, C: metal.

Los iones se forman a partir del átomo de un elemento eléctricamente neutro, mediante la pérdida o ganancia de electrones, para lograr una configuración electrónica más estable que la inicial:

- Al elemento A le falta un electrón para completar su último nivel energético. Su tendencia es ganar un electrón para formar el anión A^-.
- El elemento B tiene su último nivel energético completo, su configuración electrónica es estable y no da lugar a iones.
- El elemento C pierde un electrón para formar el catión C^+.

Los compuestos se forman al combinarse los elementos A y C, ya que la configuración electrónica de B es estable.

- A y C se combinan para formar el compuesto AC, de carácter iónico, ya que la diferencia de electronegatividad entre ambos elementos es suficiente para que A ceda un electrón a C.
- Dos átomos de A pueden combinarse mediante enlace covalente para dar la molécula A_2, ya que la diferencia de electronegatividad es nula.

b) Dos átomos de bromo se combinan mediante enlace covalente para dar la molécula Br_2, ya que la diferencia de electronegatividad es nula.

Entre dos moléculas de bromo se dan fuerzas intermoleculares de van der Waals, entre dipolos inducidos, ya que son moléculas apolares.

c) Los puentes de hidrógeno se dan entre moléculas de amoniaco, (NH_3), agua (H_2O) y fluoruro de hidrógeno (HF); formadas por hidrógeno y otro elemento de muy elevada electronegatividad (nitrógeno, oxígeno y flúor),

cuyo átomo tiene un tamaño suficientemente pequeño como para que se dé este enlace intermolecular.

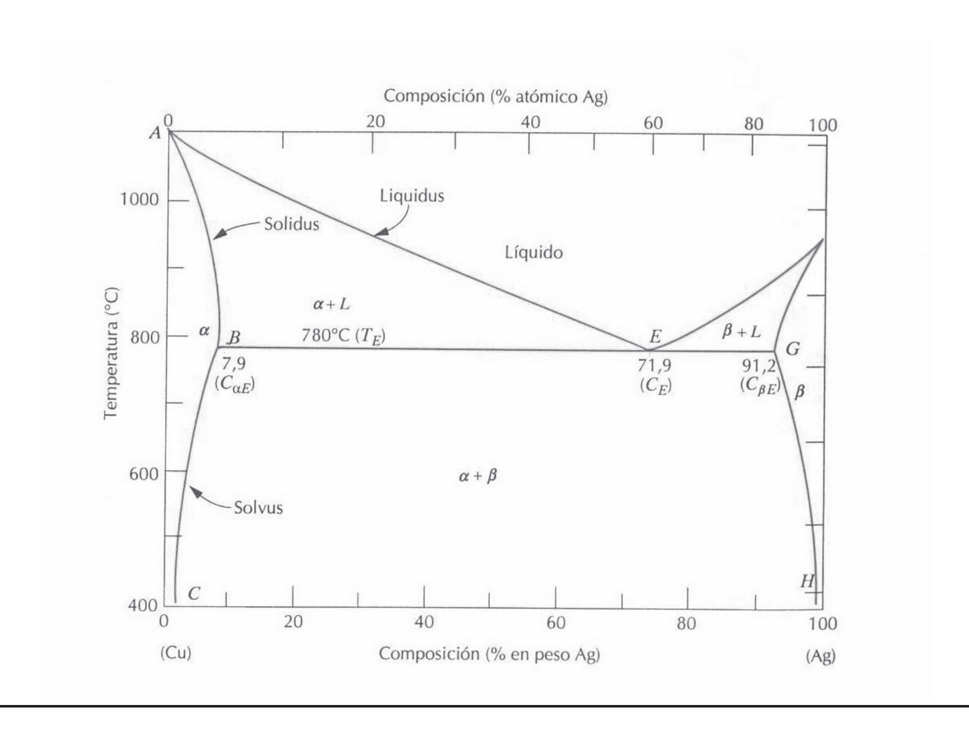
3.- Considera el diagrama de fases eutéctico binario Cu-Ag de la figura siguiente. Partiendo de una aleación del 85% en peso de Ag y 15% en peso de Cu, describe y calcula: **1-** El número de fases presentes, **2-** La composición química de dichas fases, **3-** Las cantidades de cada una de las fases, a las siguientes temperaturas:

a) 1000 ºC

b) 800 ºC

c) 780 ºC-ΔT

d) ¿Qué proceso tiene lugar a una composición de 71,9% en Ag y 780 ºC?



Datos

En el problema se presenta el diagrama de fases (temperatura frente a composición en peso) de la mezcla binaria cobre-plata a presión atmosférica. Es un sistema eutéctico binario, es decir, es un sistema en el cual, los compuestos que forman la mezcla binaria son totalmente solubles

en estado líquido y parcialmente solubles en fase sólida. En dicho diagrama se muestran:

- Las curvas liquidus, solidus, solvus y la temperatura eutéctica.
- Las zonas delimitadas por dichas curvas, donde existe una única fase líquida, una única fase sólida (dos maneras de cristalizar, α o β), dos fases: líquido y sólido (α o β), dos fases sólidas: α y β.
- El punto eutéctico, E.

Resolución

El número de fases viene dado por la zona del diagrama. Para conocer la composición de cada fase hay que trazar una recta horizontal, ya que el cambio de fase ocurre a temperatura constante, y leer la composición en el punto en el que corte con la curva de cambio de fase que corresponda. Para conocer la cantidad de cada fase se aplica la ley de la palanca.

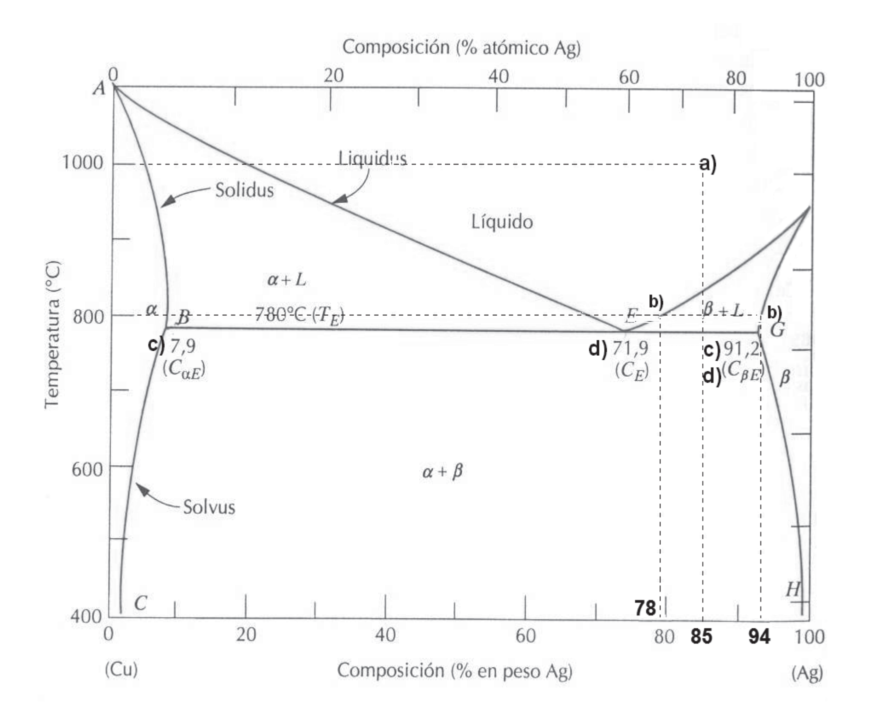
En la tabla y en la figura se muestra la resolución para la aleación de 85% de plata y 15% de cobre a diferentes temperaturas.

Temperatura	Fases	Composición	Porcentaje
a) 1000 ºC	1- líquido	85% Ag, 15% Cu	100%
b) 800 ºC	1- líquido	78% Ag, 22% Cu	$\%L = \frac{94-85}{94-78} \cdot 100 = 56,3\%$
	2-sólido β	94% Ag, 6% Cu	%β = 43,7%
c) 780 ºC- ΔT	1- sólido α	7,9% Ag, 92,1%Cu	$\%\alpha = \frac{91,2-85}{91,2-7,9} \cdot 100 = 7,4\%$
	2-sólido β	91,2% Ag, 8,8%Cu	%β = 92,6%

El punto del apartado c) se encuentra justo por debajo de la temperatura eutéctica, 780 ºC, por lo que hay dos fases sólidas: α y β.

En el apartado d) se especifica la temperatura eutéctica para la composición eutéctica (71,9% de plata). Si esta mezcla líquida se enfría, se produce la solidificación completa para obtener dos fases sólidas α y β, según la reacción eutéctica:

$$L\ (71,9\%\ Ag) \leftrightarrow \alpha\ (7,9\%\ Ag) + \beta\ (91,2\%\ Ag)$$



4.- a) Dada la siguiente reacción:

$$2\ NaHCO_3(s) \leftrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Inicialmente se introducen 5,0 moles de $NaHCO_3$, 0,1 moles de Na_2CO_3, 0,1 moles de CO_2 y 0,1 moles de H_2O en un recipiente de 15 L. La constante de equilibrio (Kc) para dicha reacción a 130 ºC es $1{,}2 \cdot 10^{-3}$. Si la reacción se produce a dicha temperatura, calcular las concentraciones de los productos gaseosos y la masa de cada uno de los productos sólidos al alcanzar el equilibrio.

b) Se queman 2,0 g de metano (CH_4) en una bomba calorimétrica. Si se aprovecha dicho calor para calentar 2,5 L de agua líquida que inicialmente se encuentran a 25 ºC, ¿Cuál será la temperatura final alcanzada?

Datos

Mmolar (g/mol): Na-23,0; H-1,0; C-12,0; O-16,0; $Q_{combustión}(CH_4)$= -890,2 kJ/mol; ce(H_2O,l)= 4,184 J/g˚C

Resolución

a) Para conocer hacia donde se desplazará el sistema se debe calcular el cociente de reacción, Qc, en las condiciones iniciales y compararlo con la constante de equilibrio, Kc. El sistema es heterogéneo, por lo que en el equilibrio habrá que tener en cuenta las concentraciones de las sustancias que se encuentren en estado gaseoso:

$$[CO_2]= \frac{0,1}{15} = 6,67\cdot 10^{-3}\ M \qquad [H_2O]= \frac{0,1}{15} = 6,67\cdot 10^{-3}\ M$$

$$Q_c = \left([CO_2][H_2O]\right)_o = (6,67\cdot 10^{-3})^2 = 4,44\cdot 10^{-5}$$

Como Qc<Kc el sistema evolucionará netamente hacia la derecha, aumentando el valor de Qc hasta que se iguale al de Kc, de la siguiente manera:

	$2\ NaHCO_3\ (s)$	$\leftrightarrow$ $Na_2CO_3\ (s)$	$+\ CO_2\ (g)$	$+\ H_2O\ (g)$	
Inicio:	5	0,1	0,1	0,1	(mol)
Cambio:	-2x	+x	+ x	+ x	(mol)
Equilibrio:	5-2x	0,1+x	0,1+x	0,1+x	(mol)

Sustituyendo dichos valores en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_c = [CO_2][H_2O] = \left(\frac{0,1+x}{15}\right)\cdot\left(\frac{0,1+x}{15}\right) = 1,2\cdot 10^{-3} \qquad x = 0,42\ \text{moles}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$\mathbf{[CO_2]}= \frac{0,1+0,42}{15} = \mathbf{0,035\ M} \qquad \mathbf{[H_2O]}= \frac{0,1+0,42}{15} = \mathbf{0,035\ M}$$

La masa de los productos sólidos:

$5,0-2\cdot(0,42)= 4,16$ moles $NaHCO_3$

$$4,16\ \text{moles}\ NaHCO_3 \cdot \frac{84\ g\ NaHCO_3}{1\ mol\ NaHCO_3} = \mathbf{349,4\ g\ NaHCO_3}$$

0,1 + 0,42= 0,52 moles Na_2CO_3

$$0{,}52 \text{ moles } Na_2CO_3 \cdot \frac{106 \text{ g } Na_2CO_3}{1 \text{ mol } NaHCO_3} = \mathbf{55{,}1 \text{ g } Na_2CO_3}$$

b) Utilizando el dato del calor molar de combustión del metano, podemos determinar el calor generado cuando se queman 2,0 g de metano.

$$2{,}0 \text{ g } CH_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16 \text{ g } CH_4} \cdot 890{,}2 \text{ kJ/mol} = \mathbf{111{,}3 \text{ kJ}}$$

Este es el calor cedido a los 2,5 L de agua líquida, que corresponden a 2,5 kg de agua, ya que la densidad del agua líquida es 1 kg/L:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$111{,}3 \cdot 10^3 \text{ J} = 2500 \text{ g} \cdot 4{,}184 \text{ J/g ºC} \cdot (T-25) \text{ ºC}$$

$$\mathbf{T = 35{,}6 \text{ ºC}}$$

5.- Se prepara una pila galvánica uniendo mediante un puente salino de KCl los siguientes electrodos: una barra de plata sumergida en una disolución de nitrato de plata 0,5 M y una varilla de platino sumergida en una disolución que tiene una concentración de 10^{-3} M de iones Sn^{2+} y 1,0 M de iones Sn^{4+}.

a) Escribir las semirreacciones y la reacción global que tienen lugar.

b) Calcular el potencial de la pila a 25 ºC.

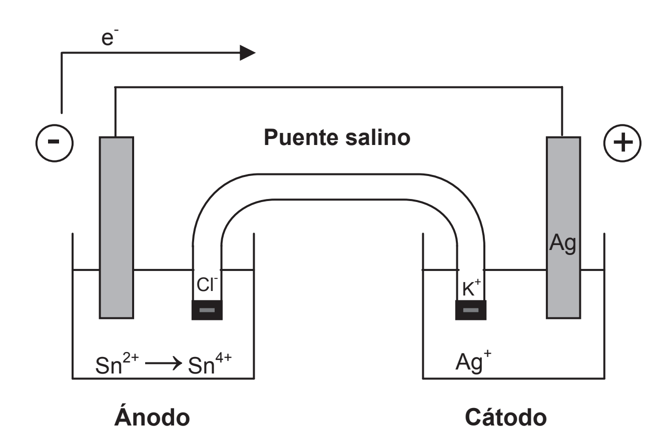
c) Calcular la energía libre de Gibbs en las condiciones en las que ocurre la reacción y razonar en qué sentido se desarrollará netamente el proceso.

Datos

$E^{o}(Ag^+/Ag)$ = 0,799 V; $E^{o}(Sn^{4+}/Sn^{2+})$ = 0,150 V; F= 96.500 C/mol e^-

Resolución

a) Primeramente se debe determinar qué semipila actúa como ánodo y cuál como cátodo. Para ello se analizan los potenciales estándar de reducción de ambas. La que tenga mayor potencial de reducción se reduce y, por lo tanto, actúa como cátodo. En este caso la semipila de plata es el cátodo y la de estaño el ánodo. El esquema de la pila es el siguiente:



El esquema de la pila, también se puede indicar de la siguiente manera:

$$Sn^{2+}(10^{-3}\ M)\ |\ Sn^{4+}\ (1\ M)||\ Ag^{+}\ (0{,}5\ M)\ |\ Ag\ (s)$$

Los procesos que ocurren en la pila anterior son:

Cátodo: $[Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag(s)]\ 2$

Ánodo: $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\ e^{-}$

Proceso global: $2\ Ag^{+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Ag(s) + Sn^{4+}$

b) El potencial estándar de la pila se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^{o} = E^{o}_{cátodo} + E^{o}_{ánodo} = 0{,}799 + (-0{,}150) = 0{,}649\ V$$

El potencial de la pila se calcula mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^{o} - \frac{0{,}059}{2}\log Q = E^{o} - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Ag^{+}]^{2}[Sn^{2+}]}$$

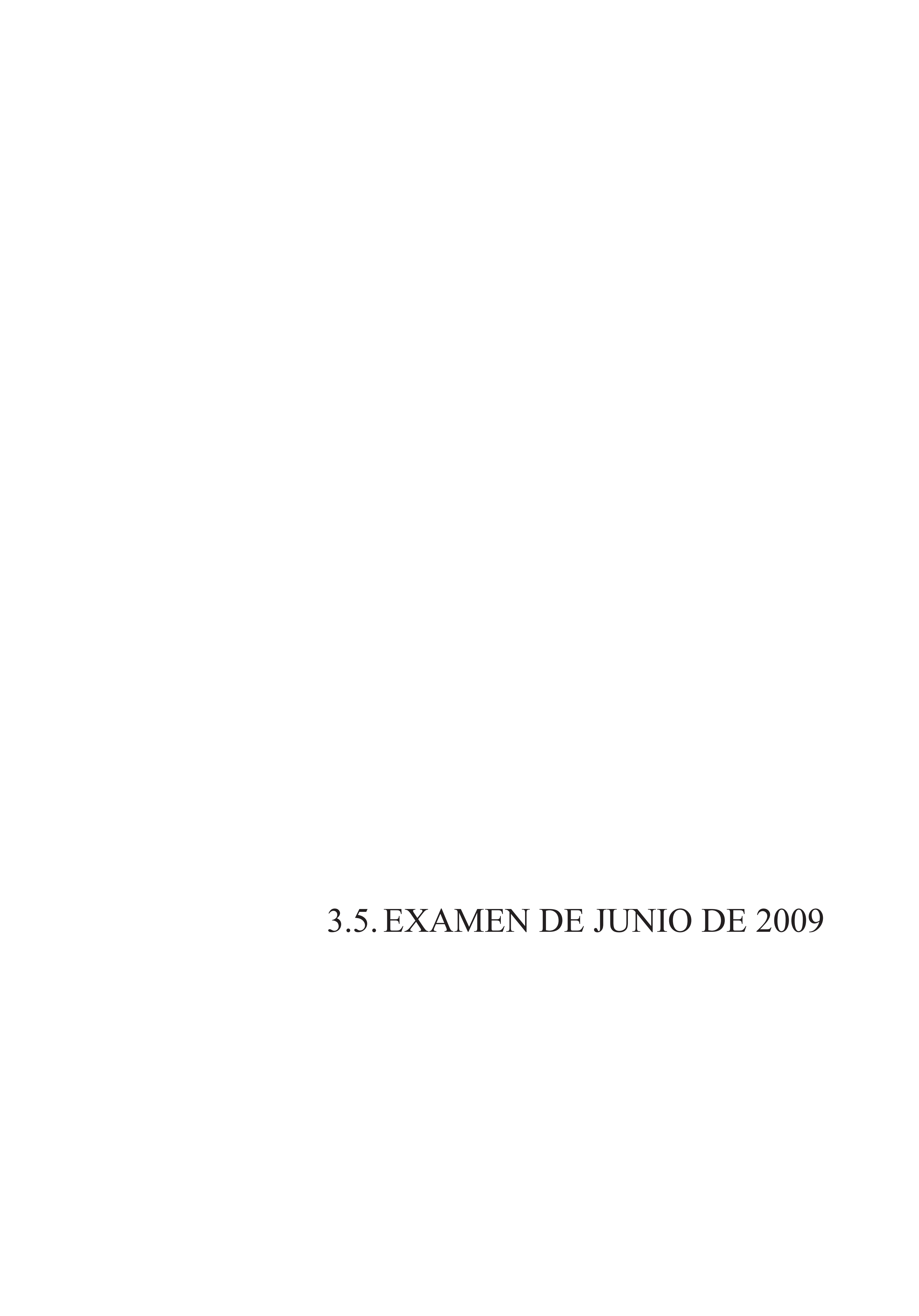
$$\mathbf{E} = 0{,}649 - \frac{0{,}059}{2} \cdot \log \frac{1}{[0{,}5]^2[10^{-3}]} = \mathbf{0{,}543\ V}$$

c) A partir del potencial de la pila y sabiendo que en el proceso redox se intercambian 2 moles de electrones, se puede calcular la variación energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = -\ n \cdot F \cdot E$$

$$\mathbf{\Delta G} = -\ 2 \text{ mol } e^- \cdot 0{,}543 \text{ V} \cdot 96.500 \text{ C/mol } e^- = \mathbf{-104.799\ J}$$

Este valor es negativo como corresponde a un proceso espontáneo; por lo tanto la reacción se desarrolla netamente de izquierda a derecha.



3.5. EXAMEN DE JUNIO DE 2009

1.- Se dispone de 100 g de una aleación que tiene el 26,5% de cobre que reacciona con 90 mL de una disolución de ácido nítrico al 75% en masa y densidad 1,4 g/mL, obteniéndose nitrato de cobre (II), óxido de nitrógeno (II) y agua, siendo el rendimiento de la reacción del 92%.

a) Ajustar la reacción por el método del ión electrón.

b) Calcular la cantidad de nitrato cúprico que se obtendrá.

c) Calcular el volumen de óxido de nitrógeno (II) que se recogerá sobre agua a 20 ºC y 760 mm de Hg.

d) ¿Cuál sería el punto de congelación de la disolución resultante de añadir 2 L de agua al nitrato cúprico obtenido? Suponer que dicha sal se disocia completamente al disolverse en agua.

Datos

Mmolar (g/mol): Cu-63,5; H-1,0; N-14,0; O-16,0; $P_v(H_2O, 20\ ºC)$= 18,0 mm Hg; R= 0,082 atm·L/mol·K; $K_f(H_2O)$= 1,86 ºC kg/mol

Resolución

a) Primeramente se debe escribir la ecuación química que describe el texto. Después se asigna el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{0}{Cu}(s) + \overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3}(ac) \rightarrow \overset{+2}{Cu}(\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3})_2(ac) + \overset{+2}{N}\overset{-2}{O}(g) + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l)$$

El compuesto que se oxida es el cobre, ya que aumenta su número de oxidación. El que disminuye dicho número, y por tanto se reduce, es el ácido nítrico.

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación:} \quad Cu \rightarrow Cu^{2+}$$
$$\text{reducción:} \quad NO_3^- \rightarrow NO$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación}: \quad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$
$$\text{reducción}: \quad NO_3^- + 4\,H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O$$

Ya podemos proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$[Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-]\cdot 3$$
$$[NO_3^- + 4\,H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\,H_2O]\cdot 2$$

$$3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \rightarrow 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{3\,Cu(s) + 8\,HNO_3(ac) \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)}$$

b) Para el cálculo de la cantidad de cualquier producto a obtener, se debe determinar primero cuál es el reactivo limitante. El reactivo limitante de una reacción es aquel que se agota primero y que limita la cantidad de producto a obtener.

$$100\text{ g aleación}\cdot\frac{26{,}5\text{ g Cu}}{100\text{ g aleación}}\cdot\frac{1\text{ mol Cu}}{63{,}5\text{ g Cu}}\cdot\frac{8\text{ mol }HNO_3}{3\text{ mol Cu}}\cdot\frac{63\text{ g }HNO_3}{1\text{ mol }HNO_3}\cdot$$

$$\cdot\frac{100\text{ g dis. }HNO_3}{75\text{ g }HNO_3}\cdot\frac{1\text{ mL dis. }HNO_3}{1{,}4\text{ g dis. }HNO_3} = 66{,}8\text{ mL de dis. }HNO_3\ (75\%)$$

Si se pretende que reaccionen los 100 g de aleación se necesitan 66,8 mL de disolución ácida. Como hay 90 mL, el reactivo en exceso es el ácido nítrico. Por lo tanto, **el reactivo limitante es el cobre**.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 1

Se puede plantear el cálculo de los gramos de aleación de Cu que reaccionarían completamente con 90 mL de disolución de ácido nítrico:

$$90\ \text{mL dis. HNO}_3 \cdot \frac{1{,}4\ \text{g dis. HNO}_3}{1\ \text{mL dis. HNO}_3} \cdot \frac{75\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g dis. HNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63\ \text{g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{3\ \text{mol Cu}}{8\ \text{mol HNO}_3} \cdot \frac{63{,}5\ \text{g Cu}}{1\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{100\ \text{g aleación}}{26{,}5\ \text{g Cu}} = 134{,}8\ \text{g de aleación}$$

Entonces, si se pretende que reaccionen completamente 90 mL de disolución de ácido nítrico, se necesitan 134,8 g de aleación. Como hay 100 g, el reactivo limitante es el cobre que contiene dicha aleación.

ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN 2

Otra opción es el cálculo de los moles de un producto que podemos obtener a partir de cada uno de los reactivos presentes. El que produzca menor cantidad de producto es el limitante.

$$100\ \text{g aleación} \cdot \frac{26{,}5\ \text{g Cu}}{100\ \text{g aleación}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{3\ \text{mol Cu(NO}_3)_2}{3\ \text{mol Cu}} \cdot$$

$$\cdot \frac{187{,}5\ \text{g Cu(NO}_3)_2}{1\ \text{mol Cu(NO}_3)_2} \cdot \frac{92}{100} = \mathbf{72{,}0\ g\ Cu(NO_3)_2}$$

El mismo cálculo se puede llevar a cabo a partir de 90 mL de disolución de ácido nítrico.

$$90\ \text{mL dis. HNO}_3 \cdot \frac{1{,}4\ \text{g dis. HNO}_3}{1\ \text{mL dis. HNO}_3} \cdot \frac{75\ \text{g HNO}_3}{100\ \text{g dis. HNO}_3} \cdot \frac{1\ \text{mol HNO}_3}{63\ \text{g HNO}_3} \cdot$$

$$\cdot \frac{3\ \text{mol Cu(NO}_3)_2}{8\ \text{mol HNO}_3} \cdot \frac{187{,}5\ \text{g Cu(NO}_3)_2}{1\ \text{mol Cu(NO}_3)_2} \cdot \frac{92}{100} = 97{,}0\ \text{g de Cu(NO}_3)_2$$

Por lo tanto, el reactivo limitante es el cobre presente en la aleación, ya que a partir de ella se obtiene menor cantidad de nitrato cúprico que partiendo del volumen de disolución de ácido nítrico.

Entonces, la cantidad de nitrato cúprico obtenido viene dado por el reactivo limitante, es decir, 72,0 g.

c) Primeramente se deben calcular los moles de NO que se obtienen. Este valor se determina a partir del reactivo limitante.

$$100\ \text{g aleación} \cdot \frac{26{,}5\ \text{g Cu}}{100\ \text{g aleación}} \cdot \frac{1\ \text{mol Cu}}{63{,}5\ \text{g Cu}} \cdot \frac{2\ \text{mol NO}}{3\ \text{mol Cu}} \cdot \frac{92}{100} = 0{,}26\ \text{mol NO}$$

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Otra opción podría ser el cálculo de los moles de NO que se obtienen a partir de la cantidad de nitrato cúprico obtenida.

$$72{,}0\ \text{g Cu(NO}_3)_2 \cdot \frac{1\ \text{mol Cu(NO}_3)_2}{187{,}5\ \text{g Cu(NO}_3)_2} \cdot \frac{2\ \text{mol NO}}{3\ \text{mol Cu(NO}_3)_2} = 0{,}26\ \text{mol NO}$$

Ahora se debe calcular el volumen de dicho gas, sabiendo que se recoge sobre agua a 20 ºC y 760 mm de Hg. Para ello se debe aplicar la ecuación de estado de los gases ideales.

$$P_{NO} V = n_{NO} RT \qquad \text{sabiendo que}: P_{NO} = P_T - P_{v,\,H_2O}$$

$$(P_T - P_{v,\,H_2O}) \cdot V = n_{NO} RT$$

$$\left[(760-18)\ \text{mm Hg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mm Hg}} \right] \cdot V = 0{,}26\ \text{mol} \cdot 0{,}082\ \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 293\ \text{K}$$

$\mathbf{V_{NO} = 6{,}4\ L}$

d) En este apartado, se prepara una disolución añadiendo 2 L de agua a los 72,0 g de nitrato cúprico obtenidos mediante la reacción anterior. Para calcular el descenso crioscópico que experimenta el disolvente al añadir dicha cantidad de soluto (electrolito) se emplea la siguiente expresión:

$$\Delta T_f = T_f^o - T_f = i \cdot K_f \cdot m \qquad\qquad i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha$$

Para calcular el factor de van't Hoff (i) se debe tener en cuenta que el nitrato cúprico se disocia completamente en agua (α=1):

$$Cu(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Cu^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac)$$

$$i = 1 + (\nu - 1)\cdot\alpha = 1 + (3 - 1)\cdot 1 = 3$$

Por otra parte, la molalidad se calcula:

$$m = \frac{\text{moles de Cu(NO}_3)_2}{\text{kg disolvente}} = \frac{(72{,}0/187{,}5)\,\text{mol}}{2\ \text{kg}} = 0{,}19\ \text{mol/kg}$$

Por lo tanto:

$$\Delta T_f = 0\,^\circ C - T_f = 3\cdot 1{,}86\,^\circ C\cdot\text{kg/mol}\cdot 0{,}19\ \text{mol/kg} = 1{,}06\,^\circ C \quad \mathbf{T_f = -1{,}06\,^\circ C}$$

2.- a) Dados los elementos X, Y, Z y T con números atómicos 11, 16, 18 y 30 respectivamente, resolver las siguientes cuestiones: **1.-** Escribir para cada uno de ellos la configuración electrónica, **2.-** Situarlos en el sistema periódico, **3.-** Citar cuál sería el electrón diferencial y cuáles los electrones de valencia para cada uno de ellos.

b) Citar al menos tres propiedades físicas de las siguientes sustancias: dicloruro de magnesio, cloro y cobre.

Resolución

a) 1. Para escribir la configuración electrónica de cada uno de los elementos, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller (ver apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008):

X, 11 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
Y, 16 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$
Z, 18 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
T, 30 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$

2. Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar lo explicado en el apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008. Teniendo en cuenta lo anterior:

X, periodo 3, grupo IA (alcalino), metal, representativo.

Y, periodo 3, grupo VIA (anfígeno), no-metal, representativo.

Z, periodo 3, grupo VIIIA (gas noble), representativo.

T, periodo 4, grupo IIB, metal de transición.

3. El electrón diferencial es el último que se añade en la configuración electrónica. Los electrones de valencia son los que están situados en el último nivel energético y que toman parte en el enlace químico. Para definir un electrón son necesarios los 4 números cuánticos:

- n: indica el nivel de energía (n=0, 1, 2, 3… 7)
- l: indica la forma de los orbitales: l=0 para orbitales s, l=1 para orbitales p, l=2 para orbitales d, l=3 para orbitales f (l=0, 1,…, n-1)
- m: indica la orientación de los orbitales (m=-l,…, 0,…, +l)
- s: indica la dirección de giro del electrón (s=+1/2, -1/2)

En la siguiente tabla se muestra la configuración electrónica (c.e.) de los electrones diferenciales y de valencia. Los elementos X, Y, Z y T tienen 1, 6, 8 y 2 electrones de valencia, respectivamente.

Elemento	**Electrón diferencial**					**Electrón de valencia**				
	c.e.	**n**	**l**	**m**	**s**	**c.e.**	**n**	**l**	**m**	**s**
X	$3s^1$	3	0	0	+½	$3s^1$	3	0	0	+½
Y	$3p^4$	3	1	-1	-½	$3s^1$	3	0	0	+½
						$3s^2$	3	0	0	-½
						$3p^1$	3	1	-1	+½
						$3p^2$	3	1	0	+½
						$3p^3$	3	1	1	+½
						$3p^4$	3	1	-1	-½
Z	$3p^6$	3	1	1	-½	$3s^1$	3	0	0	+½
						$3s^2$	3	0	0	-½
						$3p^1$	3	1	-1	+½
						$3p^2$	3	1	0	+½
						$3p^3$	3	1	1	+½
						$3p^4$	3	1	-1	-½
						$3p^5$	3	1	0	-½
						$3p^6$	3	1	1	-½
T	$4s^2$	4	0	0	-½	$4s^1$	4	0	0	+½
						$4s^2$	4	0	0	-½

b) Para citar tres propiedades físicas de cada sustancia, hay que especificar el enlace químico en cada una de ellas.

- **$MgCl_2$.** Para formar esta sustancia un átomo de magnesio se combina con dos de cloro. El tipo de fuerza intramolecular es el enlace iónico, dada la gran diferencia de electronegatividad entre ambos elementos. Algunas propiedades del dicloruro de magnesio son:
  - Duro y frágil,
  - Elevados puntos de fusión y ebullición: es sólido a temperatura ambiente,
  - Soluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos,
  - Conductor, fundido o disuelto.
- **Cloro**. Para formar el cloro se combinan dos átomos de cloro, Cl_2, mediante el enlace covalente, ya que la diferencia de electronegatividad es nula. Algunas propiedades del cloro son:
  - Blando,
  - Bajos puntos de fusión y ebullición: es gas a temperatura ambiente,
  - Muy poco soluble en agua y soluble en disolventes orgánicos,
  - No conductor.
- **Cobre**. Para formar el cobre se da el enlace metálico. Algunas de sus propiedades son:
  - Duro, aunque menos que otros metales,
  - Elevados puntos de fusión y ebullición: sólido a temperatura ambiente,
  - Insoluble, tanto en agua como en disolventes orgánicos,
  - Conductor.

3.- a) Una muestra de 1,2 gramos de butano (C_4H_{10}) se quemó en una bomba calorimétrica a volumen constante. Sabiendo que la temperatura de los 2 L de agua que rodea a dicha bomba aumentó en 2,2 ºC a lo largo del proceso, calcular el calor de combustión molar del butano si la capacidad calorífica de la bomba es de 2,34 kJ/ºC.

b) ¿Qué masa de hielo a -16ºC se podría calentar hasta agua a 92ºC con el calor generado en el apartado anterior, teniendo en cuenta que se aprovecha el 85% del calor desprendido?

Datos

Mmolar (g/mol): C-12,0; H-1,0; $\Delta H_{fusión,\ agua(s)}$= 334 J/g, $c_{p,\ agua(s)}$= 2,092 J/g·ºC, $c_{p,\ agua(l)}$ = 4,184 J/g·ºC.

Resolución

a) El calor de combustión molar del butano es el calor que se desprende en la combustión de un mol de butano. Se plantea el balance de calor en el calorímetro. Teniendo en cuenta que las pérdidas de calor del sistema al exterior son nulas, el calor desprendido en la combustión de butano es absorbido por el agua introducida en la bomba calorimétrica y por la propia bomba calorimétrica.

$$-q_{reacción} = q_{agua} + q_{bomba\ calorímetrica}$$

Sustituyendo estos calores por las expresiones matemáticas que permiten su cálculo:

$$-q_{reacción} = m_{agua}\, c_{p,agua(l)}\, \Delta T + C_{bomba\ calorímetrica}\, \Delta T$$

$$-q_{reacción} = 2\ kg \cdot 4{,}184\ kJ/kg{\cdot}ºC \cdot 2{,}2\ ºC + 2{,}34\ kJ/ºC \cdot 2{,}2\ ºC = 23{,}56\ kJ$$

El calor de combustión molar, se calcula teniendo en cuenta que la masa molar del butano es 58 g/mol:

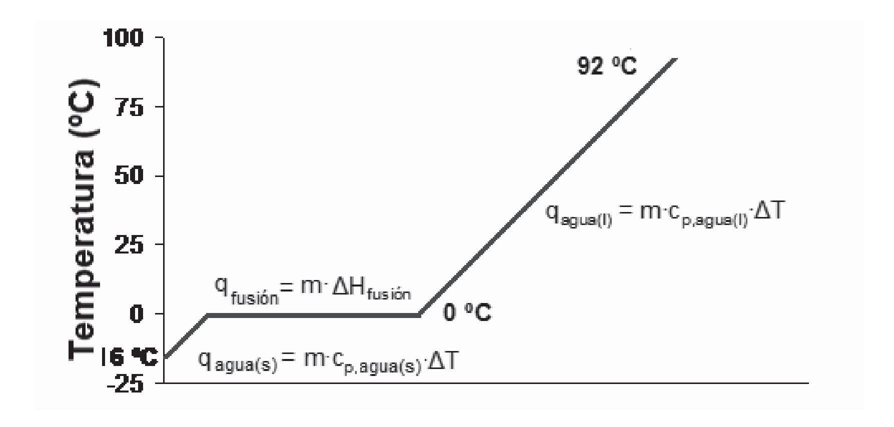
$$1{,}2\ g\ butano \cdot \frac{1\ mol\ butano}{58\ g\ butano} = 0{,}021\ mol\ butano$$

$$\frac{23{,}56\ kJ}{0{,}021\ mol\ butano} = 1121{,}9\ kJ/mol$$ **$q_{combustión}(C_4H_{10})$=-1121,9 kJ/mol**

b) Se aprovecha el 85% del calor desprendido en la reacción anterior para calentar hielo:

$$q_{(absorbe\ el\ agua)} = 0{,}85 \cdot 23{,}56\ kJ = 20{,}03\ kJ$$

Este calor se aprovecha para calentar una masa de agua (m), desde -16 ºC hasta 92 ºC, pasando por el cambio de estado a 0 ºC, como se muestra en la figura:



Sustituyendo estos calores por las expresiones matemáticas que permiten su cálculo:

20,03 kJ = m·[2,092 kJ/kg ºC (0-(-16))ºC + 334 kJ/Kg + 4,184 kJ/kg ºC·(92-0)ºC]

m= 0,03 kg de hielo

4.- A 1.650 ºC la Kc para el equilibrio $H_2(g) + CO_2(g) \leftrightarrow H_2O(g) + CO(g)$ vale 4,2.

a) Calcular las concentraciones en el equilibrio, si en un recipiente de 2 L de capacidad se introducen 0,4 moles de H_2, 0,4 moles de CO_2, 1,0 mol de H_2O y 1,0 mol de CO.

b) Sabiendo que la reacción anterior es exotérmica, justificar qué variables se deberían aumentar o disminuir para conseguir desplazar el equilibrio hacia la derecha.

Resolución

a) Para conocer hacia donde se desplazará el sistema se debe calcular el cociente de reacción(Qc), en las condiciones iniciales, y compararlo con la constante de equilibrio (Kc). Las concentraciones iniciales son:

$$[H_2]= \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ mol/L}; \qquad [CO_2]= \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ mol/L};$$

$$[H_2O]= \frac{1,0}{2} = 0,5 \text{ mol/L}; \qquad [CO]= \frac{1,0}{2} = 0,5 \text{ mol/L}$$

$$Q_c = \left(\frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]}\right)_o = \frac{(0,5)^2}{(0,2)^2} = 6,25$$

Dado que Qc>Kc, las concentraciones de H_2O y CO iniciales deben disminuir y las de H_2 y CO_2 aumentar para llegar a reducir el valor de Qc hasta Kc al alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, el sistema evoluciona netamente de derecha a izquierda de la siguiente manera:

	$H_2(g)$	$+ CO_2(g)$	$\leftrightarrow$	$H_2O(g)$	$+ CO(g)$	
Inicio:	0,2	0,2		0,5	0,5	(mol/L)
Cambio:	+x	+x		-x	-x	(mol/L)
Equilibrio:	0,2+x	0,2+x		0,5-x	0,5-x	(mol/L)

Por lo tanto, en el equilibrio:

$$K_c = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{(0,5-x)^2}{(0,2+x)^2} = 4,2 \qquad \Rightarrow \qquad x= 0,03 \text{ mol/L}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$[H_2]$ = $[CO_2]$ = 0,2 + 0,03 = **0,23 mol/L**

$[H_2O]$ = [CO] = 0,5 - 0,03 = **0,47 mol/L**

b) A la hora de analizar las variables que influyen en el equilibrio es fundamental tener en cuenta el Principio de Le Châtelier, es decir, que el sistema siempre responde compensando el esfuerzo que ha provocado la ruptura del equilibrio. Teniendo esto en cuenta se puede hacer el análisis de la influencia sobre el equilibrio de diferentes variables.

- Tanto un aumento de la concentración de reactivos como una disminución de la de los productos implica un desplazamiento de la reacción de izquierda a derecha.

- La reacción es exotérmica (R ↔ P + calor), por lo que si la temperatura disminuye, el sistema evoluciona favoreciendo el proceso exotérmico, es decir, hacia la derecha.
- La suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en reactivos y productos es el mismo valor, por lo que la variación de la presión total o del volumen del recipiente no modifican el estado de equilibrio.

5.- Una cuba electrolítica está constituida por dos electrodos de Pt y contiene 1 L de disolución acuosa 1 M de $CoCl_2$. Dicha cuba funciona durante 15 minutos y se han recogido en el cátodo 2,3 g de producto.

a) Explicar con claridad los procesos que tienen lugar en esta celda electroquímica y calcular su potencial.

b) Calcular la intensidad de corriente durante la electrólisis.

c) Determinar el volumen de sustancia que se recoge en el ánodo a 740 mm de Hg y 25 ºC.

Datos
Mmolar (g/mol): Co-58,9 Cl-35,5 O-16,0; H-1,0; $E^o(Co^{2+}/Co)$= -0,28 V; $E^o(Cl_2/Cl^-)$= 1,36 V; $E(H_2O/H_2$, pH= 7)= -0,42 V; $E(O_2/H_2O$, pH= 7)= 0,81 V F= 96.500 C/mol e^-

Resolución

a) Para explicar los procesos que tienen lugar en la celda, hay que tener en cuenta todas las reacciones posibles. El $CoCl_2$ se disocia totalmente en disolución acuosa:

$$CoCl_2(s) \overset{H_2O}{\rightarrow} Co^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

Las posibles reacciones de reducción en el cátodo son:

$$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co(s) \qquad E^o_{Co^{2+}/Co} = -0{,}28\ V$$

$$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2\,OH^- \qquad E_{H_2O/H_2}(pH=7) = -0{,}42\ V$$

La reacción que se produce es la reducción del Co^{2+} por tener el mayor potencial de reducción.

Las posibles reacciones de oxidación en el ánodo son:

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad E^{o}_{Cl^-/Cl_2} = -1{,}36\ V$$

$$2\,H_2O \rightarrow O_2(g) + 4\,H^+ + 4e^- \qquad E_{H_2O/O_2}\,(pH=7) = -0{,}81\ V$$

La reacción que se produce es la oxidación del agua por tener mayor potencial de oxidación.

La reacción global es:

$$2\,Co^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Co(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac)$$

$$\mathbf{E} = E^{o}_{cátodo} + E_{ánodo} = E^{o}_{Co^{2+}/Co} + E_{H_2O/O_2}\,(pH=7) = -0{,}28 + (-0{,}81) = \mathbf{-1{,}09\ V}$$

b) La intensidad de la corriente eléctrica; I (en amperios) se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$I \cdot t = n \cdot F$$

Donde, t es el tiempo en segundos, n el número de moles de electrones que pasa a través de la disolución y F la constante de Faraday.

Para calcular los moles electrones, hay que tener en cuenta que la sustancia depositada en el cátodo es cobalto:

$$2{,}3\ g\ Co \cdot \frac{1\ mol\ Co}{58{,}9\ g\ Co} \cdot \frac{2\ mol\ e^-}{1\ mol\ Co} = 0{,}078\ mol\ e^-$$

$$\mathbf{I} = \frac{0{,}078\ mol\ e^- \cdot 96.500\ C/mol\ e^-}{(15 \cdot 60)\ s} = \mathbf{8{,}36\ A}$$

c) La sustancia que se recoge en el ánodo es oxígeno, ya que se produce la oxidación del agua. El número de moles de oxígeno se calcula a partir del número de moles de electrones que han circulado por la cuba:

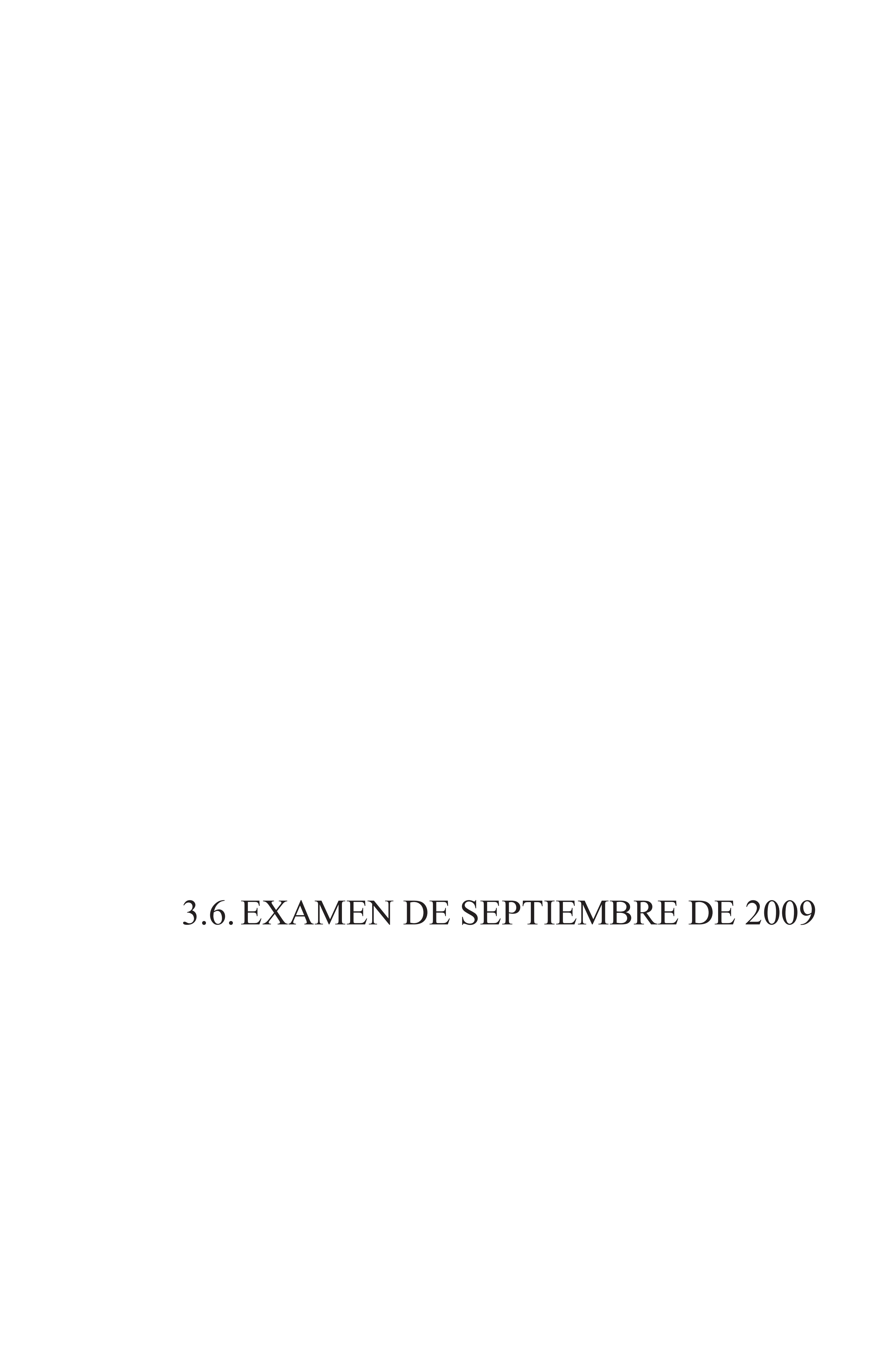
$$0{,}078\ mol\ e^- \frac{1\ mol\ O_2}{4\ mol\ e^-} = 0{,}02\ mol\ e^-$$

Para calcular el volumen de oxígeno hay que aplicar la ecuación de los gases ideales:

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$\left[740\ \text{mm Hg} \cdot \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{mm Hg}}\right] \cdot V = 0{,}02\ \text{mol e}^{-} \cdot 0{,}082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \cdot 298\ \text{K}$$

V= 0,50 L de O_2



3.6. EXAMEN DE SEPTIEMBRE DE 2009

1. a) Los elementos A, B, C y D tienen números atómicos 11, 35, 24 y 10 respectivamente.
- Escribe su configuración electrónica y sitúalos en la tabla periódica (grupo; periodo; representativo, transición o transición interna; metal o no-metal).
- Describe y razona mediante qué enlace químico se unen los compuestos que forma A consigo mismo y con B, C y D.
- Dibuja la representación de Lewis del compuesto que forma B con B ¿Qué tipo de enlace tiene lugar y por qué?

b) Explica si en los siguientes casos se dan puentes de hidrógeno. En los casos en los que no sea así, describe el tipo de fuerza intermolecular que tiene lugar: cloro, amoniaco, agua y ácido clorhídrico.

Resolución

a) Para escribir la configuración electrónica de cada uno de los elementos, se debe tener en cuenta el orden en el que los electrones ocupan los orbitales, siguiendo el diagrama de Moeller (ver apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008):

A, 11 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
B, 35 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
C, 24 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1 3d^5$
D, 10 electrones: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Situar los elementos en la tabla periódica implica especificar lo explicado en el apartado a) del ejercicio 2 del examen de junio de 2008. A partir de esta explicación:

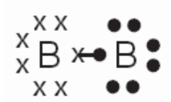
A, periodo 3, grupo IA (alcalino), representativo, metal.
B, periodo 4, grupo VIIA (halógeno), representativo, no metal.
C, periodo 4, grupo VIB, metal de transición.
D, periodo 2, grupo VIIIA (gas noble), representativo, no metal.

El elemento A tiene un electrón en su último nivel energético:

- A es un metal y si se combina consigo mismo lo hace mediante un enlace metálico.

- Si A se combina con B, la diferencia de electronegatividad es suficiente para que A ceda un electrón a B, se formen los iones A^+ y B^- y tenga lugar un enlace iónico.
- A se combina con C mediante enlace metálico, ya que ambos elementos son metales.
- A no puede combinarse con D porque este último es un gas noble y su configuración electrónica es estable.

Dos átomos del elemento B forman la molécula B_2 mediante un enlace covalente, ya que la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos es nula y los electrones son compartidos. En la representación de Lewis las cruces y puntos simbolizan los 7 electrones de valencia de cada átomo del elemento B. El par de electrones unido mediante una línea es compartido por los átomos de B que forman la molécula:



b) Los puentes de hidrógeno se dan entre moléculas polares formadas mediante enlace covalente por hidrógeno y otro elemento electronegativo cuyo átomo tenga un tamaño suficientemente pequeño (F, O, N).

- **Cl_2.** No se dan puentes de hidrógeno ya que no está presente el hidrógeno. En este caso distintas moléculas de cloro se unen mediante fuerzas London.
- **NH_3.** Se dan puentes de hidrógeno, ya que el átomo de nitrógeno es electronegativo y lo suficientemente pequeño para que esto ocurra.
- **H_2O.** Se dan puentes de hidrógeno, ya que el átomo de oxígeno es electronegativo y lo suficientemente pequeño para que esto ocurra.
- **CH_4.** No se dan puentes de hidrógeno. En la molécula de metano se da el enlace covalente polar entre el hidrógeno y el carbono, pero la molécula de metano es tetraédrica y, por lo tanto, apolar. Entonces, se dan fuerzas London.
- **HCl.** No se dan puentes de hidrógeno. El cloro es electronegativo, pero el tamaño de su átomo no es lo suficientemente pequeño.

2.- El método industrial de preparación de lejía concentrada consiste en hacer pasar cloro (gas) a través de hidróxido sódico (en disolución acuosa), para dar hipoclorito sódico (lejía), cloruro sódico y agua.

a) Ajusta la reacción que tiene lugar y las semirreacciones correspondientes.

b) Se quiere preparar lejía concentrada mediante el método descrito, haciendo pasar 20 L de cloro a 4 atm y 300 K, a través de 4 L de una disolución acuosa de hidróxido sódico 1,25 M. Si el rendimiento de la reacción es del 80% y se separa el hipoclorito sódico producido; ¿Qué concentración molar de hipoclorito sódico tendrá una lejía preparada con dicho hipoclorito sódico disuelto en agua hasta un volumen de 1 L?

c) Suponiendo que se separa el cloruro sódico formado en la reacción anterior y se prepara una disolución añadiendo 1 L de agua a dicha sal; ¿Es suficiente la cantidad de cloruro sódico formada para que la temperatura de congelación del disolvente descienda 5ºC? Considerar que el cloruro sódico se disocia totalmente.

Datos

Mmolar (g/mol): Na-23,0; H-1,0; O-16,0; Cl- 35,5; R= 0,082 atm·L/mol·K; K_f= 1,86 ºC kg/mol

Resolución

a) Primeramente se debe escribir la ecuación química que describe el texto. Después se asigna el número de oxidación correspondiente a cada elemento que interviene en la reacción, para comprobar cuál se oxida y cuál se reduce:

$$\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-2}{\text{O}}\overset{+1}{\text{H}}(ac) + \overset{0}{\text{Cl}_2}(g) \rightarrow \overset{+1}{\text{Na}}\overset{+1}{\text{Cl}}\overset{-2}{\text{O}}(ac) + \overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}(ac) + \overset{+1}{\text{H}_2}\overset{-2}{\text{O}}(l)$$

El elemento que se oxida es el cloro, para dar hipoclorito sódico. Dicho elemento también se reduce para dar cloruro de sodio.

Ahora se puede determinar la semirreacción de oxidación y la de reducción:

$$\text{oxidación}: \quad Cl_2 \rightarrow ClO^-$$
$$\text{reducción}: \quad Cl_2 \rightarrow Cl^-$$

Ajustando los elementos y las cargas:

$$\text{oxidación}: \quad Cl_2 + 4\,OH^- \rightarrow 2\,ClO^- + 2\,H_2O + 2e^-$$
$$\text{reducción}: \quad Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2\,Cl^-$$

Ya podemos proceder a sumar ambas semirreacciones:

$$Cl_2 + 4\,OH^- \rightarrow 2\,ClO^- + 2\,H_2O + 2e^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2\,Cl^-$$
$$\overline{2\,Cl_2 + 4\,OH^- \rightarrow 2\,ClO^- + 2\,Cl^- + 2\,H_2O}$$

Simplificando la reacción anterior:

$$Cl_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Por lo tanto, la reacción ajustada sería:

$$\mathbf{2\,NaOH(ac) + Cl_2(g) \rightarrow NaClO(ac) + NaCl(ac) + H_2O(l)}$$

b) Para el cálculo de la concentración molar de la disolución resultante de mezclar agua con hipoclorito sódico hasta conseguir un litro, es esencial saber los moles de soluto. Para ello, es necesario conocer el reactivo limitante. Su cálculo se puede realizar de muchas maneras. Una de ellas, es obteniendo la cantidad de uno de los reactivos que reaccionarían completamente con el otro. En este caso se deben calcular, primeramente, los moles de cloro que se añaden, a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$P_{Cl_2} V = n_{Cl_2} RT$$
$$4\,\text{atm} \cdot 20\,\text{L} = n_{Cl_2} \cdot 0{,}082\,\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} . 300\,\text{K}$$
$$n_{Cl_2} = 3{,}3\ \text{moles de } Cl_2$$

Por lo tanto, para el cálculo del reactivo limitante, se puede partir de 3,3 moles de cloro y calcular el volumen de disolución de hidróxido sódico 1,25 M que reaccionaría con él.

$$3{,}3\ \text{mol}\ Cl_2 \cdot \frac{2\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol}\ Cl_2} \cdot \frac{1\ \text{L dis. NaOH}}{1{,}25\ \text{mol NaOH}} = 5{,}3\ \text{L disolución NaOH}$$

Si se pretende que reaccionen completamente los 3,3 moles de cloro presentes en el sistema, necesitaríamos 5,3 L de disolución de hidróxido sódico. Como únicamente tenemos 4 L, **el reactivo limitante es el hidróxido sódico.**

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Se puede plantear el cálculo de los moles de cloro que reaccionarían completamente con 4 L de disolución de hidróxido sódico.

$$4\ \text{L dis. NaOH} \cdot \frac{1{,}25\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L dis. NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Cl_2}{2\ \text{mol NaOH}} = 2{,}5\ \text{mol}\ Cl_2$$

Si pretendemos que reaccionen los 4 L de disolución de hidróxido sódico, necesitaríamos 2,5 moles de cloro. Como tenemos 3,3 moles, el reactivo en exceso es el cloro, es decir, el reactivo limitante es el hidróxido sódico.

Una vez determinado el reactivo limitante, se debe partir de él para el cálculo de los moles de hipoclorito sódico que se obtienen.

$$4\ \text{L dis. NaOH} \cdot \frac{1{,}25\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L dis. NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaClO}}{2\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{80}{100} = 2\ \text{mol NaClO}$$

Por lo tanto, la **concentración** de la disolución que se obtiene al disolver los 2 moles de soluto en agua hasta conseguir 1 litro de disolución es **2 M**.

c) Para disminuir el punto de congelación del agua pura se debe de añadir un soluto, en este caso el cloruro sódico obtenido en la reacción propuesta. Entonces, primeramente se debe calcular dicha cantidad:

$$4\ \text{L dis. NaOH} \cdot \frac{1{,}25\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L dis. NaOH}} \cdot \frac{1\ \text{mol NaCl}}{2\ \text{mol NaOH}} \cdot \frac{80}{100} = 2\ \text{mol NaCl}$$

Ahora se debe calcular el descenso crioscópico que se puede conseguir con una disolución de 2 moles de NaCl y 1 L de agua:

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m \qquad i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha$$

Para calcular el factor de van't Hoff (i) se debe tener en cuenta que el cloruro sódico se disocia completamente en agua (α=1):

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

$$i = 1 + (2 - 1) \cdot 1 = 2$$

$$\mathbf{\Delta T_f} = 2 \cdot 1{,}86\ ^oC \cdot kg/mol \cdot \frac{2\ mol}{1\ kg} = \mathbf{7{,}4\ ^oC}$$

Por lo tanto, la disolución de cloruro sódico obtenida de disolver la cantidad producida en 1 litro de agua, sería suficiente para provocar un descenso crioscópico de, al menos, 5ºC.

OTRA ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Una vez calculada la cantidad de cloruro sódico a obtener, se puede plantear la resolución del problema calculando la cantidad mínima de dicho soluto necesaria para obtener un descenso crioscópico de 5 ºC. Comparando esos dos valores se puede deducir si es posible o no conseguir, al menos, dicho descenso.

$$5\ ^oC = 2 \cdot 1{,}86\ ^oC\ kg/mol\ \frac{n_{NaCl}}{1\ kg} \qquad n_{NaCl} = 1{,}34\ mol\ NaCl$$

Entonces, se necesitan 1,34 moles de sal para obtener un descenso de 5 ºC. Como a partir de la reacción se obtienen 2 moles, es suficiente para cumplir el objetivo que plantea el enunciado del problema.

3.- El diagrama de fases de la figura corresponde a la mezcla binaria tolueno-tetracloruro de carbono a presión atmosférica. Contestar de forma razonada a las siguientes preguntas:

a) ¿Cual es la sustancia más volátil y por qué?

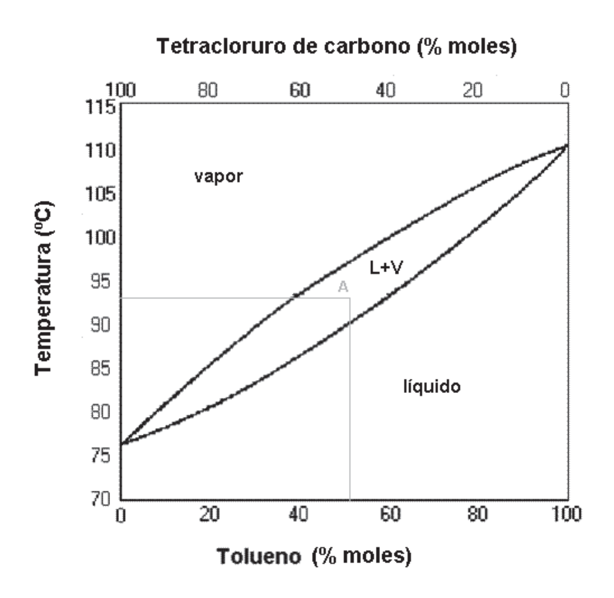
b) Al destilar una mezcla que contiene un 80% en moles de tolueno:

- ¿A qué temperatura empieza a hervir la mezcla?
- ¿Qué composición tiene el vapor obtenido?
- Si se condensa el vapor destilado en el apartado anterior y se vuelve a evaporar, ¿Qué composición tiene el vapor obtenido en este caso?

c) Explicar de manera detallada qué proceso ha tenido lugar y la variación de la composición del destilado a lo largo del proceso. Indicar en el diagrama las sucesivas etapas de evaporación y condensación.

d) Se dispone de una mezcla de un 50% en moles de tolueno a 92 ºC (punto A):

- ¿Cuántas fases hay y cuáles son?
- ¿Qué composición tiene cada una de ellas?
- ¿Qué porcentaje hay de cada una de las fases?



Datos

En el problema se presenta el diagrama de fases (temperatura frente a fracción molar) de la mezcla binaria tetracloruro de carbono – tolueno a presión atmosférica. En dicho diagrama se muestran:

- Las curvas de vaporización y condensación.
- La zona delimitada entre ambas curvas, donde existen dos fases, líquido y vapor y las zonas donde todo es vapor y todo es líquido.

Resolución

a) La sustancia más volátil es aquella que tiene un punto de ebullición menor. Por tanto, se debe hallar la temperatura de ebullición para cada uno de los componentes que forman la mezcla binaria.

- Para una fracción molar $x_{tolueno} = 0$, se tiene tetracloruro de carbono puro. En el diagrama se puede leer $T_{ebullición,\ tetracloruro} = 76$ ºC.
- Para una fracción molar $x_{tolueno} = 1$, se tiene tolueno puro. En el diagrama se puede leer $T_{ebullición,\ tolueno} = 110$ ºC.

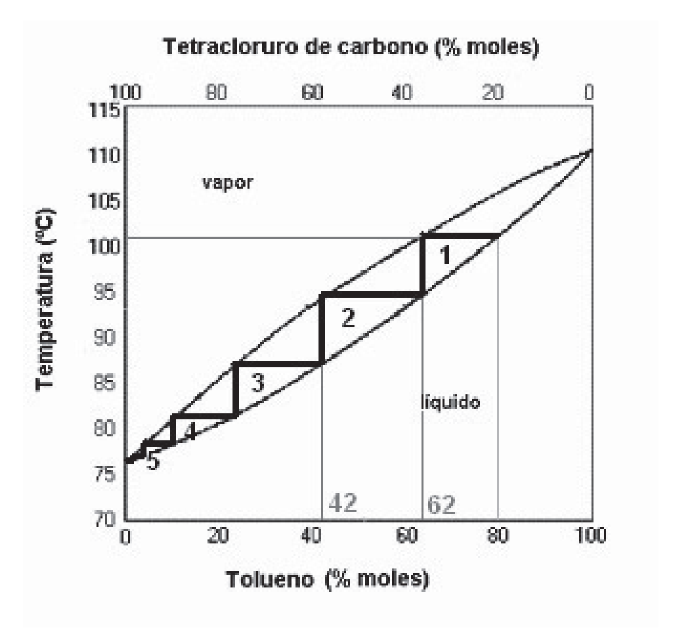
La sustancia más volátil es el **tetracloruro de carbono**.

b) Al destilar una mezcla binaria de tolueno y tetracloruro de carbono cuya fracción molar de tolueno de 0,8, ésta se calienta (ver la siguiente figura).

- La temperatura aumenta manteniéndose la composición constante; hasta llegar a la curva de vaporización, donde se produce la primera burbuja de vapor. La mezcla empieza a evaporarse a una temperatura de ebullición de **100 ºC**.
- Para conocer la composición del vapor debe trazarse una recta horizontal, ya que el cambio de fase ocurre a temperatura constante. En el punto en el que dicha recta corta con la curva de condensación se lee la composición de la fase vapor: $\mathbf{x_{tolueno} = 0,62}$ y $\mathbf{x_{tetracloruro} = 0,38}$.
- El vapor obtenido se condensa, mediante el descenso de la temperatura y a una composición constante, hasta que la recta vertical trazada corte con la curva de vaporización. La composición del líquido es, la misma que la del vapor $x_{tolueno} = 0,62$ y $x_{tetracloruro} = 0,38$.
- Si se evapora la mezcla líquida, para conocer la composición de la fase vapor se traza una recta horizontal a temperatura constante. En el punto en el que corta con la curva de condensación se lee la composición de la fase vapor: $\mathbf{x_{tolueno} = 0,42}$ y $\mathbf{x_{tetracloruro} = 0,58}$.

c) El proceso que ocurre es la **destilación fraccionada**. El destilado recogido se va enriqueciendo en el componente más volátil, el tetracloruro de carbono, y el residuo se enriquece en el componente menos volátil, el tolueno.

En la figura se indican las dos etapas de evaporación y condensación del apartado b); así como las etapas sucesivas para, finalmente, obtener un destilado que contiene un 100% de tetracloruro de carbono.



d) La mezcla que contiene una fracción molar de tolueno de 0,5 a 92 ºC se encuentra en la zona delimitada por las curvas de vaporización y condensación, por lo que podemos encontrar **dos fases**: **líquido** y **vapor** (ver figura).

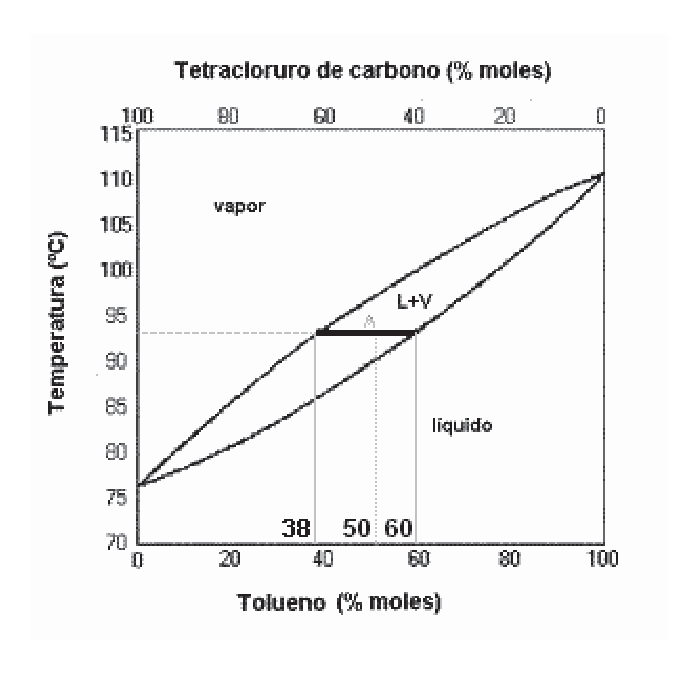
- Para hallar la composición de cada fase se traza una recta horizontal:
  La composición de la fase **líquida**: $\mathbf{x_{tolueno} = 0,38}$; $\mathbf{x_{tetracloruro} = 0,62}$.
  La composición de la fase **vapor**: $\mathbf{x_{tolueno} = 0,60}$; $\mathbf{x_{tetracloruro} = 0,40}$.
- Para encontrar qué porcentaje hay de cada una de las fases se aplica la ley de la palanca:

$$\mathbf{L} = \frac{x_{vapor} - x_{mezcla}}{x_{vapor} - x_{líquido}} \cdot 100 = \frac{0,50 - 0,38}{0,60 - 0,38} \cdot 100 = \mathbf{54,5\%}$$

El 54,5% es líquido de composición $x_{tolueno} = 0,38$.
El 45,5% es vapor de composición $x_{metanol} = 0,60$. También puede calcularse:

$$\mathbf{V} = \frac{x_{mezcla} - x_{líquido}}{x_{vapor} - x_{líquido}} \cdot 100 = \frac{0,60 - 0,50}{0,60 - 0,38} \cdot 100 = \mathbf{45,5\%}$$

En la figura se muestra el punto A y la composición de las fases:



4. La constante de equilibrio (Kp) para la siguiente reacción a 700 ºC tiene un valor de 0,80:

$$C(s) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO\ (g)$$

a) Calcular las presiones parciales del equilibrio si inicialmente se tiene 1 mol de CO_2, en un recipiente de 20 L y a una temperatura de 700 ºC, además de carbono sólido.

b) Calcular las presiones parciales del equilibrio si inicialmente se tiene 1 mol de CO_2, en las mismas condiciones que el apartado anterior, pero en un recipiente cuyo volumen es la mitad.

c) Sabiendo que la reacción es endotérmica, ¿Hacia donde se desplazará el sistema si la temperatura aumenta hasta 900 ºC?

Resolución:

a) Inicialmente se determina el cociente de reacción (Qp), en las condiciones iniciales, y se compara con la constante de equilibrio (Kp).

El sistema es heterogéneo, por lo que en el equilibrio habrá que tener en cuenta las presiones parciales iniciales de las sustancias que se encuentren en estado gaseoso. Inicialmente no hay CO: $P_{CO}= 0$, por lo que la presión total se debe al CO_2. Aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$P_{CO_2} = \frac{1\,\text{mol} \cdot 0{,}082\ \text{atm·L/Kmol} \cdot (700 + 273)\ \text{K}}{20\ \text{L}} = 4\ \text{atm}$$

$$Q_p = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{0}{4} = 0$$

Dado que $Qp<Kp$, el sistema evoluciona hacia la derecha, aumentando el valor de Qp hasta que se iguale al valor de Kp:

$$C\ (s) + CO_2\ (g) \leftrightarrow 2\ CO\ (g)$$

Inicio:	-	4	0	(atm)
Cambio:	-	-x	+2x	(atm)
Equilibrio:	-	4-x	2x	(atm)

Por lo tanto, en el equilibrio:

$$K_p = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{(2x)^2}{4 - x} = 0{,}8 \qquad\qquad x = 0{,}80\ \text{atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$\mathbf{P_{CO_2}} = 4 - 0{,}8 = \mathbf{3{,}2\ atm}$$

$$\mathbf{P_{CO}} = 2 \cdot 0{,}8 = \mathbf{1{,}6\ atm}$$

b) Inicialmente no hay CO: $P_{CO} = 0$ y la presión total se debe al CO_2. El volumen se ha reducido a la mitad, la presión inicial ejercida por el CO_2 es el doble:

$$\mathbf{P_{CO_2}} = \frac{1\,\text{mol} \cdot 0{,}082\ \text{atm·L·K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (700+273)\text{K}}{10\ \text{L}} = 8\ \text{atm}$$

$$Q_p = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{0}{8} = 0$$

Dado que Qp<Kp, el sistema evoluciona hacia la derecha, aumentando el valor de Qp hasta que se iguale al valor de Kp:

	$C(s)$ +	$CO_2(g)$ $\leftrightarrow$	$2CO\ (g)$	
Inicio:	-	8	0	(atm)
Cambio:	-	-x	+2x	(atm)
Equilibrio:	-	8-x	2x	(atm)

Por lo tanto, en el equilibrio:

$$K_p = \frac{(2x)^2}{8-x} = 0{,}8 \qquad\qquad x= 1{,}2\ \text{atm}$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$\mathbf{P_{CO_2}}$ = 8 - 1,2 = **6,8 atm**
$\mathbf{P_{CO}}$ = 2·1,2 = **2,4 atm**

c) La reacción es endotérmica y al aumentar la temperatura, según el principio de Le Châtelier, se ve favorecido el proceso endotérmico; por lo tanto, el sistema se desplaza **de izquierda a derecha**.

5.- Se prepara una pila con un electrodo de cobre sumergido en una disolución de cobre (II) nitrato, una barra de hierro sumergida en una disolución que contiene iones Fe^{3+} y un puente salino de KCl.

a) Escribe las semirreacciones y la reacción global que tiene lugar.

b) Calcular la concentración de iones Fe^{3+} presentes en el sistema cuando se alcanza el equilibrio si la concentración de Cu^{2+} es de $2 \cdot 10^{-6}$ M.

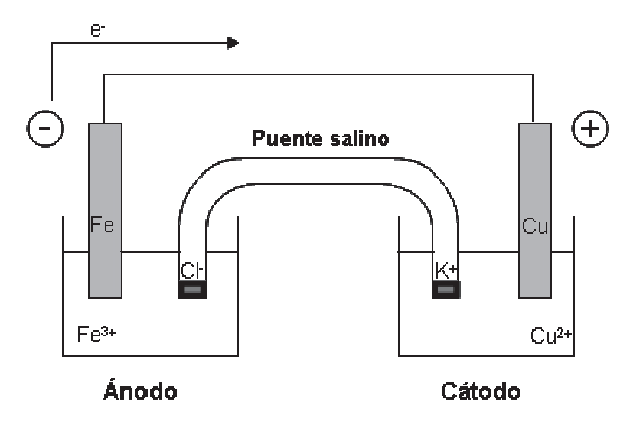
c) Calcular el valor de la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción en condiciones estándar y razonar hacia donde se produce de forma neta la reacción.

Datos

$E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu)$= 0,336 V ; $E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe)$= -0,037 V; F= 96.500 C/mol e^-

Resolución

a) Primeramente se debe determinar qué semicelda actúa como ánodo y cuál como cátodo. Para ello se deben analizar los potenciales estándar de reducción de ambas. La que tenga mayor potencial de reducción se reducirá y, por lo tanto, actuará como cátodo. En este caso la semipila de cobre será el cátodo y la de hierro el ánodo. El esquema de la pila será el siguiente:



El esquema de la pila, también se puede indicar de la siguiente manera:

$$Fe\ (s) \mid Fe^{3+}\ (ac) \mid\mid Cu^{2+}\ (ac) \mid Cu\ (s)$$

Los procesos que ocurren en la pila anterior serán:

Cátodo: $[Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)]\cdot 3$

Ánodo: $[Fe(s) \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-]\cdot 2$

Proceso global: $3\ Cu^{2+} + 2\ Fe(s) \rightarrow 3\ Cu(s) + 2\ Fe^{3+}$

b) Para calcular la concentración de iones Fe^{3+} presentes en el equilibrio, cuando la concentración de Cu^{2+} es $2\cdot 10^{-6}$ M, hay que conocer el valor del potencial estándar de la pila, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E^o = E^o_{cátodo} + E^o_{ánodo} = 0,336\ V + 0,037\ V = 0,373\ V$$

El potencial de la pila, en el equilibrio es cero, según la ecuación de Nernst:

$$E = E^o - \frac{0,059}{6}\log Q = E^o - \frac{0,059}{6}\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Cu^{2+}]^3}$$

$$0 = 0,373 - \frac{0,059}{6}\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[2\cdot 10^{-6}]^3}$$

$$\mathbf{[Fe^{3+}] = 2,6\cdot 10^{10}\ M}$$

c) A partir del potencial estándar de la pila, y sabiendo que en el proceso redox se intercambian 6 moles de electrones, se puede calcular la variación de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar:

$$\Delta G^o = -\ n\cdot F\cdot E^o$$

$$\mathbf{\Delta G} = -\ 6\ mol\ e^- \cdot 96.500\ C/mol\ e^- \cdot 0,373\ V = \mathbf{-215.937\ J}$$

Este valor es negativo como corresponde al proceso espontáneo que tiene lugar en una pila galvánica; por lo tanto, el sistema se desplaza netamente **hacia la derecha** hasta alcanzar el estado de equilibrio.

NOMENCLATURA

[i]: concentración de la sustancia i
c_p: calor específico a presión constante
C_p: capacidad calorífica de un calorímetro o de una bomba calorimétrica
dis.: disolución
E_i: potencial de la celda galvánica, de la celda electrolítica o del electrodo (ánodo o cátodo)
G: energía libre de Gibbs
H: entalpía
i: factor de van't Hoff
ν: número de iones que surgen en una ionización
I: intensidad de la corriente eléctrica
k: constante cinética
Kc: constante de equilibrio en términos de concentración
Kp: constante de equilibrio en términos de presión
m: molalidad
M: molaridad
m_i: masa de la sustancia i
min.: mineral
Mmolar (i): masa molar del elemento o del compuesto químico i
n: número de moles
P: presión
P_1: presión de vapor de un disolvente en una disolución
P_i: presión parcial de la sustancia i en una mezcla de gases
P_1^o: presión de vapor del disolvente puro
P_v (H_2O, T): presión de vapor del agua a la temperatura T
Q: cantidad de corriente eléctrica
Q_i: calor intercambiado por la sustancia o el cuerpo i
Q_c: cociente de reacción en términos de concentración
Q_P: cociente de reacción en términos de presión
T: temperatura
t: tiempo
v: velocidad de reacción
V: volumen
x: fracción molar
Z: número atómico
α: grado de disociación
Π: presión osmótica
ρ: densidad

CONSTANTES FÍSICAS

c_p [$H_2O(s)$]: calor específico del hielo a presión constante (2,092 J·g·ºC^{-1})
c_p [$H_2O(l)$]: calor específico del agua líquida a presión constante (4,184 J·g·ºC^{-1})
K_e: constante ebulloscópica del agua (0,52 ºC·mol·kg^{-1})
K_f: constante crioscópica del agua (1,86 ºC·mol·kg^{-1})
F: constante de Faraday (96.500 C/mol e$^-$)
R: constante universal de los gases ideales (0,082 atm·L·mol^{-1}·K^{-1})

BIBLIOGRAFÍA

- ATKINS, P.W. Química Física.
  Ed. Médica Panamericana. 2008.
- BERMEJO, M. 1000 problemas resueltos de química general y sus fundamentos teóricos. Ed. Paraninfo. 1996.
- BROWN, T.L. Química: la ciencia central.
  Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. 1997.
- CAREY, F.A. Química orgánica.
  Ed. Mc Graw-Hill. 2006.
- CASELLES POMARES, M.J. Química aplicada a la ingeniería. Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia. 2004.
- CHANG, R. Química.
  Ed. McGraw-Hill. 2007.
- CLIMENT OLMEDO, M:J. Bases de la química orgánica industrial : un curso en transparencias. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 2005.
- COTTON, F.A. Química Inorgánica.
  Ed.Limusa. 1998.
- DOUGLAS, B.E. Problemas de química inorgánica.
  Ed. Paraninfo. 1991.
- EBBING, D.D. Química general.
  Ed. McGraw-Hill. 1997.
- FERNANDEZ, M.R. 1000 problemas de química general.
  Ed. Everest. 1992.
- FERNANDEZ, M.R. Química general.

Ed. Everest. 1995.

- FIGUERUELO, J.E. Química física del ambiente y de los procesos medioambientales. Ed.: Reverté. 2004.
- HOUSECROFT, C,E, Química inorgánica.
  Ed. Pearson Prentice Hall. 2006.
- KOTZ, J.C. Química y reactividad química.
  Ed. Thomson. 2003.
- LÓPEZ PAZ, J.L. Cuestiones básicas de química. Vol II.
  Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 2005.
- MARÍN GARCIA, M.L. Cuestiones básicas de química.
  Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 2005.
- MASTERTON, W. L. Química : principios y reacciones.
  Ed. Thomson. 2003.
- MEISLICH, H. Química orgánica.
  Ed. McGraw-Hill. 2001.
- MOORE, J.W. El mundo de la química : conceptos y aplicaciones.
  Ed. Addison Wesley Longman. 2000.
- OROZCO BARRENETXEA, C. Contaminación ambiental : una visión desde la química. Ed. Thomson. 2003.
- PERIS TORTAJADA, M. Cuestiones de química general.
  Ed. Universidad Politécnica de Valencia. 1992.
- PETRUCCI, R.H. Química general: principios y aplicaciones modernas. Ed. Prentice Hall. 1999.
- PETRUCCI, R.H. Química general.
  Ed. Prentice Hall. 2003.
- REBOIRAS, M.D. Química: la ciencia básica.

Ed. Thomson. 2005.

- REBOIRAS, M.D. Problemas resueltos de química: la ciencia básica. Ed. Thomson. 2007.
- REQUENA RODRIGUEZ, A. Química física: problemas de termodinámica, cinética y electroquímica. Ed. Garceta. 2009.
- RIVES, V. Fundamentos de química. Ed. Ariel. 2003.
- SMITH, R.N. Resolución de problemas de química general. Ed. Reverté. 1991.
- SPIRO, T.G. Química medioambiental. Ed. Pearson Educación. 2003.
- UMLAND, J.B. Química general. Ed. International Thomson. 2000.
- VIAN ORTUÑO, A. Introducción a la química industrial. Ed. Reverté. 1999.
- VINAGRE JARA, F. Fundamentos y problemas de química. Ed. Alianza. 1989.
- WHITTEN, K.W. Química general. Ed. McGraw-Hill. 1999